

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

Claudinei Genésio da Conceição

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AQUECIMENTO
ULTRARRÁPIDO E CONVENCIONAL NA QUEIMA DE
PORCELANATO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do Grau de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Dachamir Hotza
Coorientador: Agenor De Noni Jr.

Florianópolis

2014

Conceição, Claudinei G.

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AQUECIMENTO ULTRARRÁPIDO E CONVENCIONAL NA QUEIMA DE PORCELANATO/ Claudinei Genésio da Conceição; orientador, Dachamir Hotza; coorientador, Agenor De Noni Jr. - Florianópolis, SC, 2014.

86 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Inclui referências:

1. Ciência e Engenharia de Materiais. 2. Porcelanato. 3. Queima rápida. 4. Queima convencional. I. Hotza, Dachamir. II. De Noni Jr., Agenor III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais. IV. Título.

Claudinei Genésio da Conceição

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE AQUECIMENTO
ULTRARRÁPIDO E CONVENCIONAL NA QUEIMA DE
PORCELANATO**

Esta Dissertação foi julgada adequada para obtenção do título de Mestre, e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

Florianópolis, 23 de maio de 2014.

Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira, Dr.
Coordenador do Programa

Banca Examinadora:

Prof. Dachamir Hotza, Dr.
Orientador
UFSC

Prof. João Labrincha, Dr.
Universidade Aveiro, Portugal

Prof. Agenor De Noni Jr., Dr.
Coorientador
UNESC

Prof. João Batista Rodrigues
Neto, Dr.
UFSC

Prof. Fabiano Raupp Pereira, Dr.
UNESC

AGRADECIMENTOS

A Deus, por me dar força e coragem de enfrentar e vencer todas as dificuldades e limitações encontradas nesta trajetória.

À minha esposa Claudia, às minhas filhas Dheliany e Letícia, e ao meu filho Murilo, por terem me proporcionado a minha felicidade por suas existências e amor incondicional. A meus familiares, em especial a minha mãe Varci e meus irmãos Gilmar, Cleber, Giovane e Cristiane, que me apoiaram nos momentos de dificuldade.

Ao orientador, Professor Dachamir Hotza, e ao coorientador Professor Agenor De Noni Jr., pelo apoio e disposição prestados para realização deste trabalho.

À UNESC, em especial ao professor Marcio Rocha, por ter cedido o laboratório e estrutura para o desenvolvimento do trabalho.

Aos profissionais e amigos do IMG, por colocar à disposição o laboratório. Em especial aos professores Vilmar Menegon, Maycon, Jucilene, Claudio pela ajuda e colaboração e apoio às atividades desenvolvidas.

Ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PGMAT da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC, pela oportunidade de realização do mestrado. Ao Coordenador e Prof. Antônio Pedro Novaes de Oliveira e ao Rogério Campos, por sua dedicação, apoio e compreensão.

À CAPES pelo apoio financeiro e pela confiança. À empresa Eliane Revestimentos Cerâmicos pelo fornecimento das matérias-primas.

A todas as pessoas que não foram citadas nestes agradecimentos, mas que de uma forma ou de outra foram importantes para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado!

“No meio da dificuldade, encontra-se a oportunidade.”
(Albert Einstein)

RESUMO

Este trabalho apresenta o estudo comparativo entre uma massa de porcelanato técnico submetido à queima rápida (*fast firing*) ou queima convencional. A queima rápida consiste em submeter um compactado de massa de porcelanato a uma alta taxa de aquecimento em uma temperatura máxima de queima por um tempo suficiente para que ocorram as transformações desejadas e comparáveis às características tecnológicas específicas de um porcelanato queimado de modo convencional. A massa na forma de pó atomizado foi conformada por prensagem uniaxial a 450 kgf/cm², obtendo corpos de prova de 20 mm x 80 mm em espessuras de 2 e 4mm. A queima convencional foi realizada em ciclos de 60 min em temperaturas entre 1120°C e 1260°C com patamar de 3-15 min. Já a queima rápida foi realizada nas mesmas temperaturas da queima convencional com ciclos de 3, 5, 10 e 15min. As propriedades físicas tecnológicas e as microestruturas foram avaliadas por diagrama de gresificação, módulo de ruptura à flexão e microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos na queima rápida a partir de temperaturas acima de 1210°C com tempo de 10 min apresentaram valores de absorção de água similares aos obtidos por queima convencional a 1180°C. O aumento do tempo de queima eleva os valores de densidade aparente e módulo de ruptura à flexão a níveis superiores ao exigido pelas normas NBR 15463.

Palavras-chave: porcelanato, queima, temperatura, tempo.

ABSTRACT

This work presents a comparative study between porcelain tiles submitted to fast firing or conventional firing. The fast firing consisted in submitting a compacted body at a high heating rate up to a maximum firing temperature for a time that the desired changes occur to reach the specific technological features of a porcelain tile obtained by the conventional firing method. A spray-dried powder was formed by uniaxial pressing at 450 kgf/cm² into specimens of dimensions 20 mm x 80 mm with thicknesses of 2 and 4 mm. The conventional firing cycles were performed in 60 min at temperatures between 1120 °C and 1260 °C, with 3-15min holding times. The fast firing was performed at the same temperatures that the conventional firing with cycles of 3, 5, 10 and 15min. Technological, physical and microstructural properties were evaluated by diagrams of gresification, flexural strength measurements and scanning electronic microscopy. The fast fired tiles at temperatures above 1210 °C presented water absorption values similar to those obtained by conventional firing at 1180 °C. Increased firing times increases the bulk density values and leads to modulus of rupture values exceeding those required by the NBR 15463 standards.

Keywords: porcelain, thickness, firing, temperature, time.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Evolução do tamanho e espessura das placas porcelânicas.	25
Figura 2 – Caulinita: estrutura de uma camada e partículas de forma hexagonal.....	28
Figura 3 – Microestrutura de um feldspato ortoclásico.....	30
Figura 4 – Fluxograma produtivo do porcelanato técnico e porcelanato esmaltado.....	31
Figura 5 – Esquema de uma impressora a jato de tinta de passagem única em linha para revestimentos com quatro cores.....	34
Figura 6 – Esquema funcional do forno a rolos.....	34
Figura 7 – Curva de temperatura de um forno a rolos.....	35
Figura 8 – Distribuição do consumo energético nas distintas etapas do processo.....	36
Figura 9 – Surgimento de irregularidade na superfície após a etapa de Polimento.....	38
Figura 10 – Curva de QR e QC de uma massa porcelânica queimada por microondas.....	39
Figura 11 – Micrografia por MEV de uma massa de porcelanato queimada a 900°C.....	41
Figura 12 – Micrografia mostrando a formação de mulita primária e mulita secundária em uma massa de porcelanato.....	42
Figura 13 – Evolução da porosidade em uma massa de porcelanato....	43
Figura 14 – Análise quantitativa de fases de um porcelanato sinterizado em QC.....	44
Figura 15 – Análise quantitativa de fases de um porcelanato sinterizado por QR e QC.....	44
Figura 16 – Fluxograma das atividades experimentais.....	46
Figura 17 – Forno laboratorial.....	48
Figura 18 – Aplicação de anéis de Buller.....	49
Figura 19 – Incisão dos corpos de prova no interior do forno.....	50
Figura 20 – Difrátograma de raios X do pó atomizado.....	52
Figura 21 – Curvas de dilatação da massa de porcelanato.....	53
Figura 22 – Diagrama de gresificação para queima convencional do porcelanato (2,0 mm).....	55
Figura 23 – Diagrama de gresificação para queima convencional do porcelanato com espessura de 7,0 mm.....	56
Figura 24 – Diagrama de gresificação para queima rápida do porcelanato (2,0 mm).....	58

Figura 25 – Diagrama de gresificação para queima rápida do porcelanato 7,0 mm.....	59
Figura 26 – Comportamento da densidade aparente em espessuras de 2,0 e 7,0 mm na QR (1210-1225°C).....	62
Figura 27 – Comportamento da densidade aparente em espessuras de 2,0 e 7,0 mm na QC (1180-1190°C).....	63
Figura 28 – Densidade aparente com a variação da espessura.....	63
Figura 29 – Densidade aparente em relação ao tempo de queima no intervalo de temperatura.....	65
Figura 30 – Retração linear em relação ao tempo de queima no intervalo de temperatura.....	66
Figura 31 – Absorção de água em relação ao tempo de queima.....	67
Figura 32 – Módulo de ruptura à flexão em relação ao tempo de queima.....	68
Figura 33 – Distribuição de probabilidade acumulada de ruptura.....	69
Figura 34 – Determinação do módulo de Weibull (m).....	69
Figuras 35 – Micrografias MEV com aumento de 500X.....	71
Figuras 36 – Micrografias MEV com aumento de 120X.....	72
Figuras 37 – Micrografias MEV com aumento de 30X.....	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Classificação dos revestimentos cerâmicos (placas prensadas) segundo a absorção de água e resistência à ruptura por flexão.....	24
Tabela 2 – Resistência mecânica para porcelanato técnico e esmaltado para área do produto > 50 cm ² segundo a NBR 15.463.....	24
Tabela 3 – Composição química do porcelanato utilizado.....	51
Tabela 4 – Densidade aparente queimado, absorção de água e retração linear nas temperaturas de 1120-1260 °C (2 mm).....	60
Tabela 5 – Densidade aparente queimado, absorção de água e retração linear nas temperaturas de 1120-1260 °C (7 mm).....	61

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AA – Absorção de Água
ABNT – Associação Brasileira de Normas Técnicas
CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CETL – Coeficiente de Expansão Térmica Linear
DA – Densidade Aparente
DIL – Dilatometria
DRX – Difração de Raios X
FRX – Fluorescência de Raios X
IMG – Instituto Maximiliano Gaidzinski
ISO – *International Organization for Standardization*
NBR – Norma Brasileira
NFC – *Novus Field Chart*
MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura
MRF – Módulo de Ruptura à Flexão
PGMAT – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais
RL – Retração Linear
PTCR – *Process Temperature Control Rings*
UFSC – Universidade Federal de Santa Catarina
UNESC – Universidade do Extremo Sul Catarinense

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVOS	22
1.1.1 Objetivo geral.....	22
1.1.2 Objetivos específicos	22
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23
2.1 PORCELANATO	23
2.1.1 Características técnicas do porcelanato	23
2.1.2 Evolução dimensional do porcelanato	25
2.2 COMPOSIÇÕES PARA MASSAS DE PORCELANATO	26
2.3. MATÉRIAS-PRIMAS	26
2.3.1 Caulinitas e ilitas	27
2.3.2 Caulins	28
2.3.3 Quartzo	29
2.3.4 Feldspatos	29
2.4 PROCESSO PRODUTIVO DE PORCELANATOS	31
2.4.1 Preparação de massas.....	32
2.4.2 Compactação de pós-atomizados e secagem	32
2.4.3 Processo de esmaltação e decoração para porcelanato	33
2.4.4 Queima industrial e consumo energético	34
2.4.5 Reações durante a queima.....	36
2.4.6 Etapas de acabamento	38
2.5 QUEIMA E SINTERIZAÇÃO	38
2.5.1 Densificação na queima rápida	39
2.5.2. Formação de fases durante a queima	41
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	46
3.1 PÓ ATOMIZADO	47
3.1.1 Coleta e preparação da massa de porcelanato.....	47
3.1.2 Caracterização da massa de porcelanato	47

3.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	47
3.3 QUEIMA	48
3.3.1 Parâmetros de queima	48
3.3.2 Preparação do forno para queima	49
4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	51
4.1 CARACTERIZAÇÕES DA MASSA DE PORCELANATO	51
4.1.1 Análise química e cristalográfica.....	51
4.1.2 Análise térmica	52
4.1.2 Densidade aparente a seco	53
4.2 DIAGRAMAS DE GRESIFICAÇÃO	53
4.4 COMPARAÇÕES ENTRE QUEIMA RÁPIDA E CONVENCIONAL	64
4.3.1 Densidade aparente pós-queima	64
4.3.2 Retração linear.....	65
4.3.3 Absorção de água.....	66
4.3.4 Propriedades mecânicas.....	67
4.3.5 Avaliação microestrutural	70
5 CONCLUSÕES.....	74
6. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	76
7 REFERÊNCIAS	77

1 INTRODUÇÃO

O porcelanato é um material cerâmico com características versáteis e modernas, adequado para intensidade de tráfego pesado, interior e exterior, apresentando um alto conteúdo estético com uma ampla gama de aspectos, cores e desenhos, comparado a pedras naturais.

É um produto compacto, de elevada dureza, caracterizado pela baixa porosidade aberta, alta resistência mecânica, à abrasão, resistência ao manchamento [1]. Devido a suas características, o porcelanato é motivo de atenção tanto de fabricantes nacionais e internacionais como também da comunidade científica, que procuram otimizar suas propriedades para que possam apresentar um desempenho comparável a cerâmicas técnicas, cujas tecnologias de fabricação são mais sofisticadas [2], [3].

O porcelanato é fabricado a partir de uma mistura de argilas, feldspato e quartzo e outras de menor proporção, em uma relação adequada. Novas composições adotadas apresentam um elevado grau de finura das partículas obtidas em modernas instalações de moagem; alta compactação e uniformidade pelo emprego de modernas prensas hidráulicas a elevadas pressões. Assim, o produto vem incorporando conteúdo tecnológico que inclui a queima controlada por sofisticados sistemas operacionais computadorizados em fornos a rolos [4], [5].

Atualmente os ciclos de queima praticados para a produção de porcelanato são de 40 a 60 min de frio a frio. Este tempo é dividido entre aquecimento (~40%), patamar (~10%) e resfriamento (~50%). A inclusão de processos de queima ainda mais rápida (*fast firing*), reduzindo os tempos de aquecimento, em especial, poderia ser uma alternativa para a otimização desta etapa do processo [6], [7]. A literatura reporta que a queima rápida de peças de alumina proporciona melhorias no processo de densificação [8]. Por outro lado, a sinterização da alumina difere significativamente da sinterização de porcelanato, devido à fase líquida presente neste último.

O estudo da etapa queima é de grande interesse industrial, visto que este é um processo que utiliza grande quantidade de energia. Neste trabalho, deseja-se comparar a queima rápida com a queima convencional, verificando as relações existentes entre a ação do forno e o conjunto de reações físicas e químicas que ocorrem nas matérias-primas durante a queima. Ao final, pretende-se desenvolver um produto dentro das especificações técnicas de uma placa de porcelanato.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Estudar a densificação de porcelanato submetido a queima com taxa de aquecimento de 275-300 °C/min em forno laboratorial.

1.1.2 Objetivos específicos

- Desenvolver uma metodologia laboratorial para aplicação da queima rápida (*fast firing*) em corpos-de-prova de porcelanato;
- Avaliar o grau de densificação e a evolução da porosidade por meio de diagrama de gresificação;
- Avaliar o efeito da redução da espessura no desenvolvimento da microestrutura e propriedades físicas do porcelanato;
- Avaliar as propriedades físicas e mecânicas, em função das tensões térmicas.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 PORCELANATO

O porcelanato pode ser definido como uma placa de revestimento cerâmico impermeável, ou seja, sem nenhuma ou quase nenhuma porosidade aberta, esmaltada ou não, branca ou colorida pela adição de pigmentos na composição original.

Os produtos podem ser classificados em função de suas diferentes superfícies (rugosa, com textura, polida, esmaltada) ou de suas propriedades mássicas (ou seja, translucidez, brancura) [4]. Nos últimos anos, os esmaltados estão ganhando mercado devido ao grande avanço decorativo com a impressão digital, podendo dar aos revestimentos aspectos e texturas muito similares aos de madeiras e pedras naturais, cordas, bambu, e tecidos como linho, jeans e outros.

O porcelanato é um produto vitrificado ou semivitrificado caracterizado por uma microestrutura muito compacta e características técnicas destacadas. As propriedades que diferenciam o porcelanato de outros revestimentos cerâmicos dizem respeito à absorção de água, resistência química e ao gelo, e resistência à flexão e resistência à abrasão [9, 10, 11].

A competitividade no mercado atual motiva cada vez mais a busca por soluções inovadoras que agregam valor ao produto final. O porcelanato pode ser utilizado com a simples função de revestimentos de uso estrutural interno ou externo em construções, decoração e outras funcionalidades desenvolvidas nos últimos anos, como o porcelanato com recobrimento com propriedades fotocatalíticas a fim de diminuir a concentração de CO₂ na atmosfera. Outro emprego inovador é em fachadas de edifícios como módulos fotovoltaicos e ainda com a típica função devido as suas excelentes características de condutividade térmica [12, 13 e 14].

2.1.1 Características técnicas do porcelanato

Com a finalidade de elevar a qualidade, distinguir e especificar as placas porcelânicas disponíveis no mercado, o Brasil em 2007 foi pioneiro na implementação da norma específica para o

porcelanato, a NBR 15463 [15]. As propriedades físicas exigidas pela norma NBR 15463 para o porcelanato técnico e esmaltado são apresentadas de forma resumida na Tabela 1. Em comparação com o grupo de absorção de água BIa da norma ISO 13006, se devem destacar as diferenças exigidas da absorção de água entre o porcelanato técnico e esmaltado, além dos maiores valores exigidos de carga de ruptura, resistência a flexão e abrasão profunda para o porcelanato técnico [16]. Destaca-se nesta norma a definição do produto porcelanato a partir do parâmetro absorção de água [15]:

- Porcelanato técnico com absorção de água menor ou igual a 0,1%;
- Porcelanato esmaltado com absorção de água menor ou igual a 0,5%.

Tabela 1. Classificação dos revestimentos cerâmicos (placas prensadas), segundo a absorção de água e resistência à ruptura por flexão [15].

Produto	Grupo de absorção de água	Absorção de água AA (%)	Módulo de resistência à flexão (MPa)	Carga de ruptura (N) para espessura $\geq 7,5$ mm
Porcelanato	BIa	0 a 0,5	≥ 35	≥ 1.300
Grés	BIb	0,5 a 3	≥ 30	≥ 1.100
Semigrés	BIIa	3 a 6	≥ 22	≥ 1.000
Semiporoso	BIIb	6 a 10	≥ 18	≥ 800
Poroso	BIII	> 10	≥ 15	≥ 600

Os requisitos das especificações de resistência mecânica de acordo com a NBR 15.463 para porcelanatos técnicos e esmaltados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2. Resistência mecânica para porcelanato técnico e esmaltado para área do produto > 50 cm² segundo a NBR 15.463 [15].

		Técnico	Esmaltado
Módulo de resistência à flexão (MPa)	Média	≥ 45	≥ 37
	Individual	42	35
Carga de ruptura (N)	$e < 7,5$ mm	≥ 900	≥ 900
	$e \geq 7,5$ mm	≥ 1800	≥ 1500

Observa-se na Tabela 2 que a resistência mecânica média para os porcelanatos técnicos e esmaltados para NBR 15.463 é maior do que para a NBR 13.818 [17]. Destaca-se também a exigência de valores de

carga de ruptura menores para os porcelanatos com espessuras menores que 7,5 mm.

Foram vários os impactos resultantes da publicação da Norma: NBR 15463, como a melhoria de qualidade do porcelanato comercializado no Brasil e aumento da credibilidade do produto brasileiro no mercado mundial [18].

2.1.2 Evolução dimensional do porcelanato

As últimas tendências de mercado estão orientadas para as grandes dimensões. Mais recentemente, há também uma redução da espessura das placas cerâmicas. Estas tendências têm enfrentado limitações tecnológicas, como a relação potência da prensa/tamanho das peças [19]. A Figura 1 mostra a evolução dos tamanhos e espessuras do porcelanato ao longo do tempo [5, 11, 13, 19, 20, 21, 22, 23, 24].

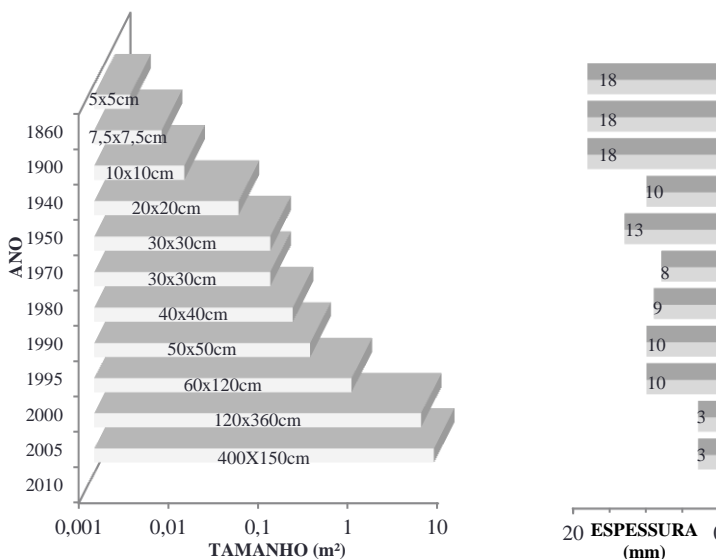


Figura 1: Evolução do tamanho e espessura das placas de porcelanato.

Destacam-se inúmeras vantagens na fabricação de revestimentos cerâmicos de pequena espessura: [24, 25]

- Menor consumo de matérias-primas e recursos naturais;
- Facilidade e versatilidade de instalação;

- Novas possibilidades de emprego em remodelagens e revestimentos externos;
- Maior facilidade de manipulação dos produtos;
- Redução significativa do espaço para estocagem (logística);
- Menor custo de transporte (expedição).

Novos processos de conformação e tratamentos térmicos são capazes de produzir grandes lâminas de porcelanato com dimensões até $4,0 \times 1,5 \text{ m}^2$ e 3 mm de espessura. Compostos de multicamadas com fibra de vidro são flexíveis, leves e podem ser utilizadas como suportes para células fotovoltaicas e sua superfície pode ser decorada e funcionalizada [13].

2.2 COMPOSIÇÕES PARA MASSAS DE PORCELANATO

A evolução das composições é devido a grande mudança que se verificou com a inovação dos processos de fabricação. A composição química apresenta um elevado teor, cerca de 90%, de SiO_2 e Al_2O_3 , que são os principais componentes encontrados em materiais vítreos e massas cerâmicas. A presença de MgO ($< 1\%$), contida no talco por exemplo, forma um líquido altamente reativo. A combinação de Na_2O e K_2O (5-10%), presentes na composição como feldspatos, forma líquidos eutéticos de baixa viscosidade aumentando a densificação do sistema [26, 27, 28, 29]. A coloração muito branca do porcelanato técnico após queima se atribui também ao teor relativamente baixo de Fe_2O_3 ($< 1\%$) e de TiO_2 (0,17%) presentes como impurezas nas matérias-primas, que pode porém afetar a cinética e a morfologia da formação da mulita [30, 31].

A composição típica de uma massa para porcelanato é de 40-50% de argilas caulínicas; 35-45% de feldspato; 10-15% de quartzo e talcos (0-3%) em pequenas quantidades [4, 9].

2.3 MATÉRIAS-PRIMAS

De modo geral, as matérias-primas cerâmicas podem ser divididas em matérias-primas plásticas e não plásticas.

As argilas são o maior componente de uma pasta cerâmica,

tendo como funções o aporte de óxidos de silício e alumínio para formar fase cristalina do material. As argilas apresentam plasticidade, facilitando a moldagem das peças e proporcionando a resistência mecânica necessária ao manuseio.

Os principais grupos de argilominerais são caulinita, illita e esmectita ou montmorilonita. A caulinita é o argilomineral mais frequentemente encontrado na natureza. A illita e a esmectita ou montmorilonita são muito importantes tecnologicamente.

As matérias-primas não plásticas inertes aumentam a permeabilidade, facilitando a secagem e a desgaseificação na queima, melhoram a estabilidade dimensional, diminuindo a retração térmica linear. Quando associados a outros componentes, comportam-se como formadores de eutéticos chamados de fundentes. Estes aumentam a densidade aparente em verde, e ainda agem como fundentes. Neste grupo estão os feldspatos, areias silicosas, carbonatos cálcicos, dolomitas, talcos e inertes [26].

2.3.1 Caulinitas e illitas

A caulinita apresenta-se na forma de uma massa argilosa de cor branca, acompanhada por impurezas ou minerais acessórios (óxidos de ferro, quartzo e micas e outros). Sua composição teórica expressa em massa é 46,5% de SiO_2 , 39,5% de Al_2O_3 e 14,0% de H_2O .

Argilominerais são silicatos de alumínio hidratado ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) de estrutura lamelar (1:1 alguns 1:2) que apresentam uma camada octaédrica de Al e uma tetraédrica de Si-O. Na Figura 2, observa-se a espessura destas unidades (7,2 Å), e também micrografias da caulinita com unidades de seis lados em forma de plaquetas [26, 32, 33, 34].

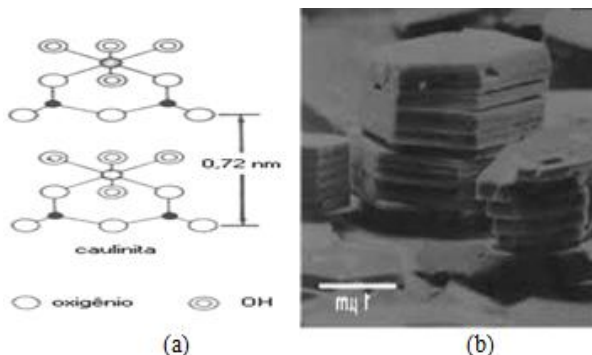


Figura 2: Caulinita: (a) estrutura de uma camada [33] e (b) partículas de forma hexagonal [35].

As argilas ílíticas possuem estrutura cristalina semelhante a da montmorilonita diferenciando-se na substituição maior de alumínio por silício, as quais apresentam fórmula molecular: $K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$, que é a da mica moscovita. Ocorrem em forma de materiais sedimentares com espaçamento basal de 10 Å. A separação das camadas estruturais em meio aquoso é possível devido à fraca ligação entre as camadas e ao elevado grau de substituição isomórfica, facilitando a clivagem em meio líquido. Podem estar presentes em folhelhos argilosos ou taguás, sem precisão da pureza, granulometria e composição química [26, 35, 36].

2.3.2 Caulins

Os caulins possuem alto conteúdo em caulinite e baixa plasticidade. O produto sinterizado apresenta alta refratariedade e cor branca. Sua adição à massa contribui para aumentar a temperatura de sinterização e obter produtos com cores mais claras em temperaturas de 1250 °C para os caulins sedimentares e 1450°C para residuais. Os caulins sedimentares apresentam granulometria fina, boa plasticidade e considerável resistência mecânica em verde [35]. Teores acima de 45% de caulim na composição tendem a favorecer o aumento do tamanho de trincas, e queda na resistência mecânica que apresenta um valor máximo para cerca de 40% de teor de caulim na formulação de partida [37].

2.3.3 Quartzo

O quartzo é uma das formas cristalinas da sílica (SiO_2) mais comum e estável encontrada na natureza, sendo o principal constituinte das matérias-primas de um corpo cerâmico. A reação de inversão de fase α para β a 573°C , que são formas estáveis respectivamente a baixa e alta temperatura, implica em pequenas variações estruturais, sem ruptura nem formação de novas ligações. No entanto, durante o resfriamento resulta em uma redução no volume das partículas de quartzo de 2%, o que pode produzir deformação suficiente para causar a fratura da matriz vítrea e dos grãos de quartzo em uma massa de porcelanato, onde 75% do quartzo se mantém sem dissolver.

Suas propriedades e aplicações estão relacionadas com aumento de dureza, ponto de fusão, e coeficiente de dilatação, provê uma massa sólida ao redor da qual a fase vítrea mantém o corpo coeso proporcionando uma maior estabilidade dimensional [33 e 37].

2.3.4 Feldspatos

A adição de feldspato sódico ao feldspato potássico na massa favorece a formação de fase líquida, diminuindo a temperatura de sinterização, associados a outros componentes pela formação de eutéticos. Para teores maiores de feldspato sódico, a retração das peças sinterizadas é menor, com uma maior resistência à flexão e absorção de água razoavelmente baixa.

Os feldspatos são classificados segundo o sistema em que cristalizam. O grupo do ortoclásio é constituído por dois minerais: ortoclásio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) com temperatura de fusão de 1250°C e celsiana ($\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$). Ambos cristalizam no sistema monoclinico e são totalmente solúveis, formando uma grande variedade de soluções sólidas [26 e 34].

O grupo do plagioclásio é definido pela quantidade variável de cálcio e sódio em sua composição. Os extremos definem a albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) com temperatura de fusão de 1170°C e anortita ($\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), ambos cristalizam no sistema triclinico e são completamente solúveis. O espodumênio é um feldspato lítico ($\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$) com temperatura de fusão de 1240°C [26 e 34].

Estruturalmente os feldspatos são constituídos por grupos tetraédricos de AlO_4 e SiO_4 , que se unem compartilhando todos os vértices e formando anéis de quatro membros. Na Figura 3, pode-se observar a microestrutura de um feldspato ortoclásico [38].

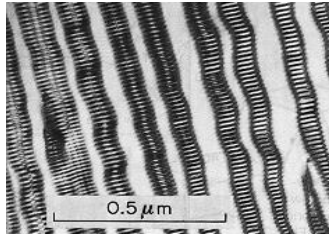


Figura 3: Microestrutura de um feldspato ortoclásico [38].

A estrutura aberta contém vazios suficientemente grandes para alojar cátions alcalinos e alcalino-terrosos para gerar a neutralidade elétrica [38].

2.3.5 Talco

O talco é um mineral secundário hidratado ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), derivado de rochas ricas em silicato de magnésio. Possui um brilho nacarado (perolado), tendo aspecto foliado. Apresenta estrutura de camada semelhante à dos minerais de argila e suavidade característica. É escorregadio, resultado de fácil clivagem. A composição do mineral talco em si é geralmente uniforme (63,5% SiO_2 e 31,7% MgO), havendo pouca substituição de outros elementos em sua estrutura.

É encontrado na natureza geralmente associado com quantidades variadas de minerais acessórios. Dependendo de sua origem, contém impurezas de clorita e carbonato. Apresenta desidroxilação a 607°C e a 785°C o carbonato decompõe-se e libera CO_2 . A 937°C , formam-se pequenos cristais de protoenstatita (MgSiO_3) dispersos em uma matriz de sílica [35, 36]. A presença de MgO forma um líquido altamente reativo com baixa viscosidade.

2.4 PROCESSO PRODUTIVO DE PORCELANATOS

O processo de fabricação de porcelanato inclui três principais estágios: (1) Moagem a úmido e homogeneização das matérias-primas naturais, seguido da secagem da suspensão por atomização; (2) Prensagem uniaxial com pressão de compactação entre 35 a 45 MPa do pó atomizado com umidade de 5 a 7%; (3) Queima de 35 a 60 min com temperatura máximas de até 1220°C para obter a máxima densificação.

As duas principais rotas de fabricação empregadas para a produção de porcelanato técnico e esmaltadas são resumidas na Figura 4.

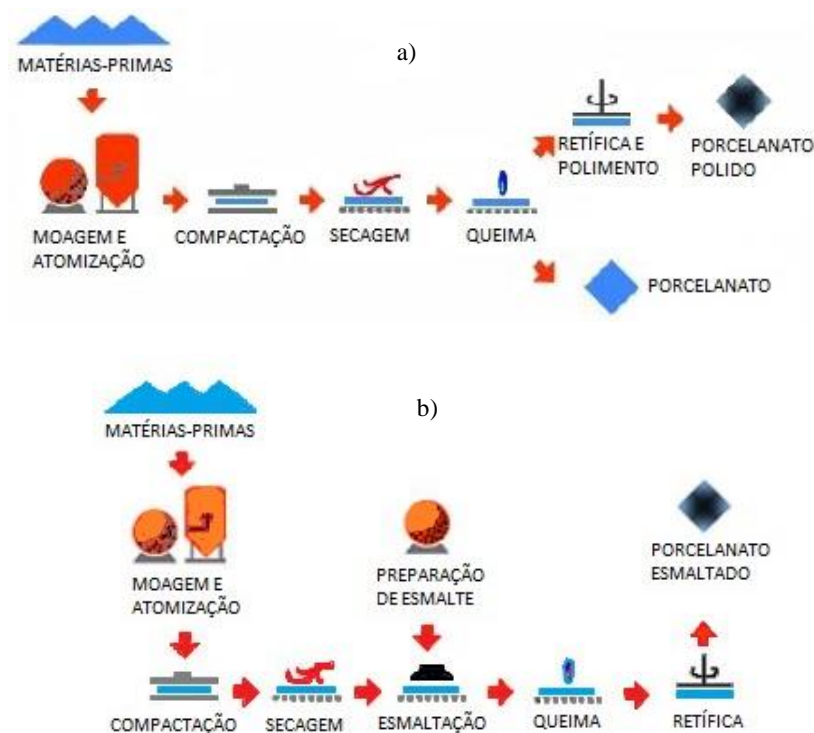


Figura 4: Fluxograma produtivo do porcelanato técnico (a) e porcelanato esmaltado (b).

2.4.1 Preparação de massas

Geralmente, a cominuição é realizada por via úmida (~65% de conteúdo de sólido com a presença de aditivos) em moinhos de bolas revestidos com materiais cerâmicos de alta densidade (alta-alumina ou porcelana) ou borracha. Usam-se elementos de moagem como bolas de alta densidade ou até mesmo seixos naturais distribuídos em tamanhos e quantidades diferentes. As composições apresentam partículas finas (1,0% <63µm) obtidas em modernas instalações de moagem, tendo como produto uma mistura homogênea, dispersa em meio aquosa chamada de barbotina [5,11, 39].

A barbotina com tempo de escoamento entre 30-40s é pulverizada sob alta pressão (25 a 30 bares) dentro de uma câmara de secagem rápida por meio do processo de atomização (*spray drying*), onde entra em contato com ar quente (500-600°C) ocasionando a evaporação da água (cerca de 90%). A secagem quase instantânea das gotas de barbotina promove a forma arredondada dos grânulos (0,1-0,8mm de diâmetro). Pode-se controlar tamanho, distribuição e umidade dos grânulos variando-se densidade, tempo de escoamento, pressão de bomba, temperatura, diâmetro de pastilha, altura de caracol, direcionamento e distribuição de bicos. O pó atomizado pode passar ainda por processos de separação mecânica, mistura e desagregação, conforme a tipologia do produto que se deseja ou simplesmente ser armazenado em silos (~24 h) para homogeneização da umidade e melhoria da distribuição granulométrica [5, 11, 13, 33, 39].

2.4.2 Compactação de pós-atomizados e secagem de massas cerâmicas

A alta compactabilidade e uniformidade devem-se ao emprego de modernas prensas hidráulicas totalmente automatizadas, a elevadas pressões de compactação em torno de 35 MPa. A precisão e uniformidade do compactado tem permitido acrescentar conteúdo tecnológico e estético [5], com o emprego de sistemas de carregamento e alimentação aleatória e estamparia com relevos, imitando texturas de madeiras, tecidos e pedras ornamentais.

Um pó compactado, antes de ser sinterizado, é composto por grânulos individuais separados por uma porosidade residual baixa

resultante da alta compactação. A distribuição granulométrica permite aos grânulos de diversos tamanhos um melhor empacotamento, de modo que aumenta a densidade aparente do pó para 2,0-2,1 g/cm³ [11, 13, 39, 41].

Em cerâmicas tradicionais, a etapa de secagem é responsável pela eliminação do líquido de processamento, que está no material prensado que acompanhou o grânulo atomizado. A umidade passa de 6,0 a 7,0% para valores inferiores a 1,0% [40 e 41]. Os principais objetivos desta operação são:

- Aumentar a resistência mecânica do produto;
- Garantir a uniformidade de temperatura na superfície da peça e uma distribuição homogênea de umidade;
- Assegurar que a temperatura de saída do secador seja constante.

Esta operação pode ser feita em secadores horizontais ou verticais. A secagem é efetuada mediante a circulação de ar quente portador de energia capaz de transportar o vapor de água. As placas são secadas, persistindo ainda uma umidade residual de no máximo 0,5%, sendo necessário que a peça atinja temperaturas entre 90-110°C, caso seja submetida ao processo de esmaltação e sistemas de decoração [41, 42, 43].

2.4.3 Processo de esmaltação e decoração para porcelanato

O porcelanato técnico muitas vezes apresenta efeitos decorativos pela coloração de pó-atomizado ao qual são misturados apresentando aspecto semelhante a granitos ou pela simples pigmentação e também adição de sais cromóforos durante a prensagem [5]. Para porcelanatos esmaltados, as placas cerâmicas são engobadas, esmaltadas e submetidas à decoração. A decoração consiste em submeter a superfície do material já esmaltado a uma aplicação de tinta por métodos diferentes. Atualmente, as formas mais utilizadas são a decoração por rotocolor ou por impressoras digitais do tipo jato de tinta (*ink jet*). Essa tecnologia mais recente proporciona um *design* mais sofisticado aos produtos, principalmente com decorações que exigem maior definição de desenho e relevos. Na Figura 5, mostra-se um esquema de uma impressora a jato de tinta de passagem única em linha para revestimentos com quatro cores. [41, 44].

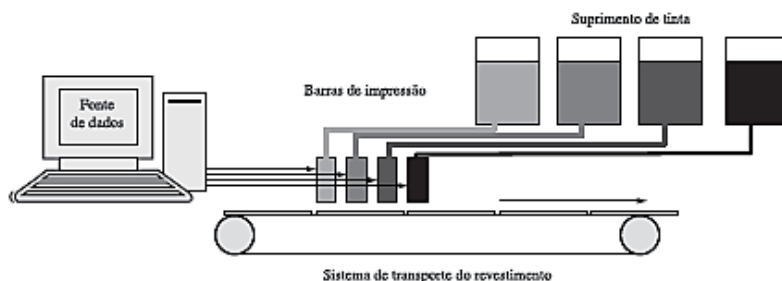


Figura 5: Esquema de uma impressora a jato de tinta de passagem única em linha para revestimentos com quatro cores [44].

2.4.4 Queima industrial e consumo energético

Na indústria de revestimentos cerâmicos, o processo de queima consiste em submeter um pó compactado a um tratamento térmico. Em um ciclo de queima típico, a temperatura máxima é da ordem de 1200 °C e o tempo de frio a frio em torno de 35-60 min. [4,13]. A queima envolve a utilização de uma taxa de aquecimento até a temperatura máxima e um tempo de permanência nesta temperatura até as propriedades requeridas serem obtidas. O resfriamento é feito normalmente em duas etapas, com taxas distintas.

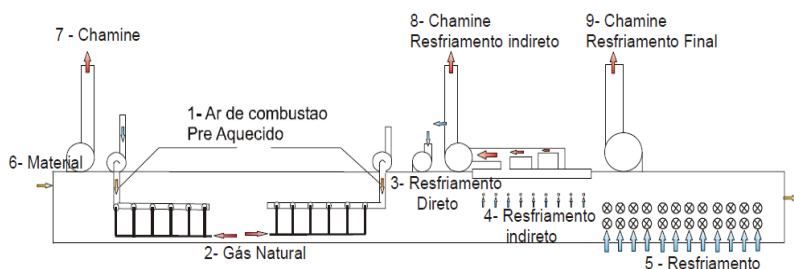


Figura 6: Esquema funcional de um forno a rolos.

O forno a rolos na Figura 6 caracteriza-se por apresentar uma esteira de rolos (silimanita, cordierita-mulita e de carbeto de silício recristalizado) [45] para deslocar os produtos através do forno. Os queimadores são posicionados nas laterais do forno acima e abaixo da esteira. A maior parte do calor é liberada no centro do forno (zona de

queima) e os gases de exaustão são puxados em direção à entrada, contra o fluxo do produto. Para existir uma boa troca térmica no interior do forno, são dimensionados queimadores de alta velocidade, fazendo com que a turbulência existente não possibilite que os gases quentes se acumulem somente na parte superior, próximo ao teto.

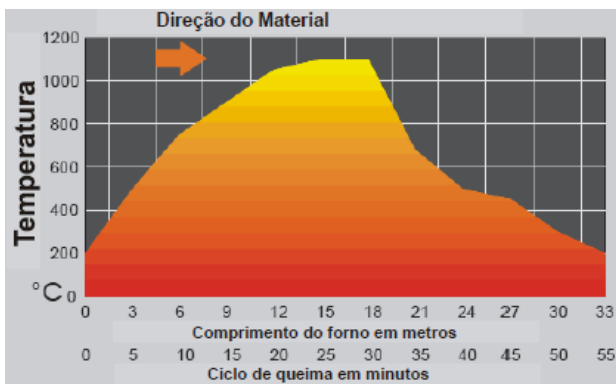


Figura 7: Curva de temperatura de um forno a rolos (Vulcan, 2002).

Observa-se na Figura 7 a evolução da temperatura, com um aquecimento progressivo até a região de queima, seguido de um resfriamento brusco, no início, e moderado no final. A obtenção de uma determinada curva de queima parte, primeiramente, da determinação da temperatura máxima de queima. A distribuição de temperatura irá depender da velocidade de passagem do material a ser queimado, tamanho da zona de queima adotadas na região de queima e também do escoamento de gases na região de pré-aquecimento além de características intrínsecas da composição e variáveis de processamento.

Os gases da região de queima fluem em contracorrente com a carga até o início do forno, sendo então levados à chaminé. O ar da região de resfriamento não deve adentrar a região de queima; a permissão ocorre apenas para uma pequena parcela, sendo o maior volume retirado por chaminés localizadas na parte central do forno. A zona de resfriamento trabalha igualmente de forma a retirar o calor das peças, sendo o ar de resfriamento direcionado da saída para o centro do forno, onde é normalmente retirado por um ventilador de resfriamento dos produtos [46,47].

Nas indústrias brasileiras de revestimento cerâmico, a energia majoritariamente utilizada era obtida por combustíveis derivados do petróleo, principalmente óleo e GLP. Atualmente, a maior parte da

energia empregada é obtida pela combustão de gás natural. Os dois fatores que mais pesam nos custos de produção são a energia térmica e a esmaltação, cada um correspondendo a cerca de 20% do total dos custos. Nas etapas do processo produtivo (Figura 8), verifica-se que a etapa com maior consumo de energia térmica é a queima (50-60% do total), seguida pela secagem por atomização (30-40%) e finalmente pela secagem da peça compactada (5-10%) [47, 48].

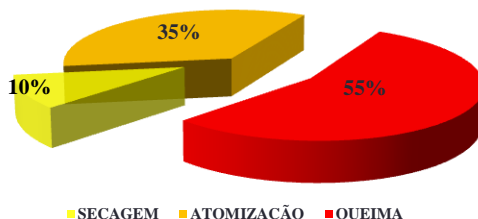


Figura 8: Distribuição do consumo energético nas distintas etapas do processo [47].

2.4.5 Reações durante a queima

A queima convencional de porcelanato pode ser dividida em três etapas: pré-aquecimento, patamar e resfriamento.

De 100-150°C ocorre perda de água e redução da amostra (água proveniente do processo de esmaltação e decoração e umidade residual) [4]. De 200-300°C começa a oxidação de material orgânico. A taxa de oxidação depende da natureza do material orgânico, da quantidade de oxigênio, grau de moagem e compactação, textura da argila, e da temperatura [26, 48]. Entre 450-900°C, dependendo da natureza e do tamanho de partícula, e de sua estrutura e composição, os argilominerais perdem a água de constituição (hidroxila). Para as ilitas e montmorilonitas, ocorre entre 450°C e 650°C. A presença de ferro na rede tende a diminuir e a de magnésio tende a aumentar a temperatura de desidroxilação [26]. Em geral, os minerais cauliníticos e haloisíticos perdem suas hidroxilas abruptamente entre 450-600°C, formando metacaulinita e meta-hallosita. [34, 36, 49]. A partir de 550°C ocorre a reação de inversão de fases do quartzo (α para β a 573°C). Devido à relativa flexibilidade da estrutura empacotada das partículas em verde, tem pequena consequência durante o ciclo de aquecimento. O talco

contendo impurezas de clorita e carbonato apresenta desidroxilação a 607°C e a 785°C o carbonato decompõe-se em seus óxidos e libera CO₂. A desidroxilação do talco aparece a 937°C, que se decompõe em pequenos cristais de protoenstatita (MgSiO₃) dispersos em uma matriz de sílica. Misturas de talco-argila são possíveis para a obtenção de grande quantidade de fase líquida a temperaturas mais baixas. Entre 700-1000°C, para o feldspato, pode ocorrer formação de sanidina (feldspato alcalino homogêneo) dependendo da razão sódio/potássio. De 990 a 1050°C, inicia-se a formação de líquido eutético a partir de feldspato e sílica. A presença de albita no feldspato potássico pode reduzir a temperatura de formação de líquido em torno de 60°C. A energia de ativação do fluxo viscoso é maior em massas de sódio (157-226 kcal/mol) que de potássio (71-94 kcal/mol) [30, 50, 51]. A metacaulinita transforma-se em uma estrutura tipo espinélio e em sílica livre (amorfa) entre 925 e 1000 °C. O espinélio é uma fase instável de não equilíbrio, transformando em mulita em temperaturas acima de 1075°C [30, 49]. A 1200°C, o líquido fundido torna-se saturado em sílica, a dissolução do quartzo termina iniciando a transformação de quartzo em cristobalita. Acima de 1200°C, os grãos de mulita crescem como cristais prismáticos dentro dos grãos de feldspato remanescentes. Entre 1200-1230°C, definida como temperatura máxima, pode ser acrescida de um tempo de permanência (patamar), nesta temperatura até que as propriedades requeridas sejam obtidas [5].

No resfriamento, a deformação piroplástica e a relaxação da fase vítrea mantêm a integridade física da peça. O comportamento no resfriamento é crucial no processo de queima a fim de manter a integridade das peças. De 800-700°C, ocorre a transição do estado semiplástico. De 600-550°C, há a conversão de quartzo (573°C) que resulta em uma redução no volume das partículas de quartzo de 2%. Essa transformação pode produzir deformação suficiente para causar a fratura da matriz vítrea e dos grãos de quartzo. De 270-200°C pode haver transição de cristobalita é similar à inversão do quartzo, que produz uma alteração volumétrica maior 5%. No entanto, como sua energia de ativação é maior, a transformação é menos severa que a do quartzo [40].

2.4.6 Etapas de acabamento

Dependendo da tipologia as placas de porcelanato, essas passam por classificação e embalagem ou ainda por polimento e retífica. O processo de polimento é realizado em um equipamento dotado de várias cabeças polidoras compostas de materiais abrasivos. Em contato com as peças em rotação alta, e em velocidade controlada em presença de água, é executado o polimento. À medida que a peça passa pela máquina, os abrasivos usados apresentam gradativamente uma granulometria mais fina (100-3000 mesh), até conseguir-se o resultado desejado [5, 13, 39].

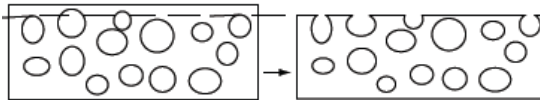


Figura 9: Surgimento de irregularidade na superfície após a etapa de polimento [39].

O processo de polimento, realizado de forma industrial para melhorar o aspecto estético do produto, pode promover danos irreversíveis, principalmente devido à abertura da porosidade fechada. Pode haver degradação da resistência da superfície processada, acompanhada pela piora consequente das propriedades funcionais nas condições de uso, especialmente da resistência ao manchamento e do comportamento perante o desgaste. Para diminuir esse problema, faz-se usualmente um recobrimento superficial a base de resinas de fluorocarbono, silicone ou termoendurecidas. As resinas são aplicadas sobre a superfície polida e formam uma película que preenche e impermeabiliza a superfície contra os agentes manchantes [39, 51].

2.5 QUEIMA RÁPIDA

A queima rápida (*fast firing*) pode levar a produtos com densidades equivalentes, e a tamanhos menores de grãos quando comparados ao método tradicional. Além disso, a queima rápida oferece vantagens adicionais em relação aos métodos convencionais de aquecimento, tais como: economia de energia, alta taxa de aquecimento e redução dos tempos de processamento. A diminuição do consumo de

energia é significativa em processos onde as perdas de calor aumentam com temperaturas mais altas [8, 52, 53, 54]. A Figura 10 mostra as curvas de queima para queima de massa porcelânica por microondas e convencional, nota-se um aumento na velocidade de aquecimento.

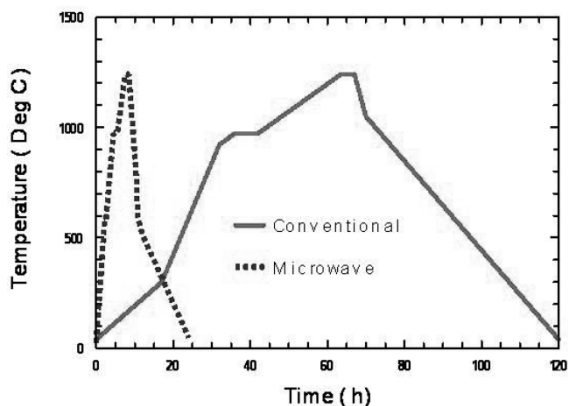


Figura 10: Curva de QR e QC de uma massa porcelânica queimada por microondas [52].

A finalidade da queima rápida é gerar energia térmica em um forno a alta velocidade e transmitir essa energia (condução, convecção e radiação) da superfície ao interior das peças. Com o aumento da velocidade, a energia térmica penetra no interior do corpo cerâmico e eleva a velocidade das ações físicas e químicas devido ao aumento da energia ativação. A taxa de aquecimento, o tamanho médio de partícula e a amplitude da distribuição granulométrica tem um grande efeito sobre o comportamento de sinterização [6, 54]. Entre as principais condições necessárias para a obtenção da queima rápida está uma formulação equilibrada e reativa. Além disso, a redução no tamanho das partículas melhora a cinética das reações diminuindo a temperatura e/ou tempo de queima [54, 55].

2.5.1 Densificação na queima rápida

Um pó compactado, antes de ser sinterizado, é composto por grânulos individuais separados por uma porosidade, o contato entre as partículas sólidas finas desenvolvem pressões capilares que são

proporcionais ao inverso do diâmetro do capilar sendo a força motriz para densificação [56].

Na queima rápida, a superfície da amostra é aquecida em temperaturas próximas a do forno, predominantemente por meio de transferência de calor por radiação. Quando não há fase líquida, a tensão térmica causada pelo aquecimento seletivo de alguns dos constituintes da composição é relaxada pela estrutura porosa. Enquanto o núcleo permanece quase em temperatura inferior, a camada superficial é densificada em certa extensão, formando tensões de tração e compressão na interface, aumentando a densificação da região porosa (interna). A gradiente térmico formado pode causar um maior transporte de massa [8, 56].

Com o aumento da temperatura do corpo, começa a se formar a fase líquida, que é aquecida seletivamente devido à sua maior perda dielétrica. No entanto, a fuga térmica na fase líquida é suprimida pela condução de calor através das partículas sólidas molhadas pelo líquido. Além disso, a fluidez da fase líquida impede a criação de tensões térmicas [56].

Em uma segunda etapa, a densificação é obtida por tensões transitórias causadas na interface. Portanto, o núcleo da amostra ainda é poroso. Há um transporte de massa externa para a parte interna porosa, associada à retração volumétrica da amostra. A transferência de calor nos materiais proporciona o aquecimento volumétrico e interno, que torna possível manter um alto nível de porosidade aberta durante a fase final de sinterização e uma baixa quantidade de porosidade total após a sinterização [8, 57].

Na etapa final, a amostra é quase totalmente densificada, e as tensões geradas são diminuídas devido à deformação de relaxamento. No caso da alumina obtida por este processo, as tensões transientes formadas durante a queima rápida aceleraram a densificação e formam uma microestrutura de granulação fina aumentando o desempenho mecânico do produto final, sendo comparável a produtos sinterizados por meios convencionais de queima de alumina pura [8].

Os resultados obtidos em laboratório com sinterização por queima rápida em microondas são semelhantes à queima convencional de uma massa porcelânica. O tempo de queima pode ser reduzido de 10-15% com densidade entre 2,35-2,45 g/cm³ e formação de uma microestrutura uniforme que indica a uniformidade de distribuição de temperatura no corpo cerâmico [54].

2.5.2 Formação de fases durante a queima

Na produção industrial do porcelanato em ciclos de queima curtos ($< 60\text{min.}$) [4]. A presença de líquido reagente visa obter uma diminuição do tempo de densificação em temperaturas economicamente viáveis. Para haver uma rápida densificação, é necessário haver uma quantidade apreciável de fase líquida, solubilidade do sólido no líquido e molhabilidade do sólido pelo líquido [26, 34].

São estabelecidas duas etapas diferentes durante a sinterização. Na primeira etapa, a porosidade aberta diminui coincidindo com uma crescente retração da amostra. Com o aumento da temperatura, o contato entre as partículas sólidas finas desenvolve pressões capilares que são proporcionais ao inverso do diâmetro do capilar sendo a força motriz para densificação. As alterações que ocorrem durante o processo de sinterização dos materiais cerâmicos estão relacionadas com as alterações na forma e tamanho do grão e do poro [26 e 34].

A presença de agentes fundentes em um material argiloso pode causar vitrificação e fusão a temperaturas abaixo de 900°C , como ocorrem para a combinação dos óxidos de ferro e magnésio, presentes em algumas argilas. A Figura 11 mostra que a 900°C se observa um início da fusão da matriz cerâmica, detectada pelos contornos dos grãos em contato e o início da retração da queima. A estas temperaturas, os grãos de feldspato ainda estão sem fundir, de modo que os átomos de metais alcalinos estão presos na rede cristalina, não podendo difundir dentro da matriz e contribuir para a fusão [26, 34, 59].

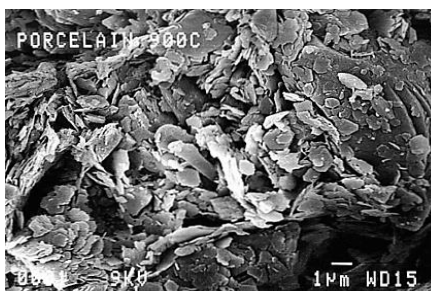


Figura 11: Micrografia por MEV de uma massa de porcelanato queimada a 900°C [59].

A mulita começa a se formar a partir da decomposição da metacaulinita em espinélio de sílica e água a 925°C . A sílica amorfa

formada durante a decomposição e impurezas contidas nas matérias-primas também contribuem para a formação de fase líquida [60]. A formação de cristais de mulita de forma poliedral (tipo 1, razão 1:1 entre sílica e alumina) mostrados na Figura 11 é derivada de aglomerados de caulim puro e cristobalita a 1100 °C [61].

Em uma massa de porcelanato a fase vítrea pode ser antecipada pela formação eutética entre caulim, feldspato potássico e quartzo a 985°C. O feldspato inicia um processo de amolecimento lentamente a 1140°C. O aumento da temperatura pode causar tanto um aumento na quantidade de fase líquida, principalmente derivada do feldspato, e uma diminuição da viscosidade da fase líquida aumentando a força capilar, acelerando o transporte de massa inter-partículas. A força capilar contribui para a rigidez do compactado através da compressão do contato das partículas [59].

No porcelanato, a viscosidade do sistema não sofre uma diminuição normal com a temperatura. A viscosidade é aumentada pela formação de mulita e da dissolução do quartzo. Portanto, a remoção de porosidade aberta é retardada; em consequência, a força capilar é diminuída, o que contribui para o incremento do processo de queima destes produtos [59, 62 e 63].

Acima de 1200°C, forma-se mulita tipo 2 (razão 2:3 entre sílica e alumina) de forma acicular alongada que se cristaliza a partir do líquido fundido rico em feldspato e cristobalita. Geralmente, não se desenvolve rapidamente até cerca de 1250°C; em consequência, a sinterização deverá prosseguir o mais rápido possível até esta temperatura [59, 60, 61, 62].

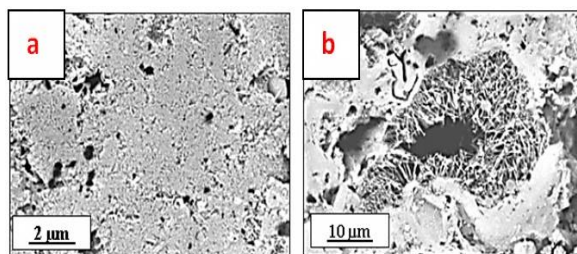


Figura 12: Micrografia mostrando a formação de (a) mulita primária e (b) mulita secundária em uma massa de porcelanato sinterizado [59].

Na segunda etapa, o corpo cerâmico pode ser representado como um conjunto de poros pequenos e fechados. A porosidade aberta consiste de poros finos e interligados de forma irregular. Já a porosidade fechada é constituída de poros maiores, isolados e de forma esférica,

cujo tamanho aumenta com a elevação da temperatura. A faixa ideal de vitrificação é alcançada quando a porosidade aberta atinge um valor mínimo, tendendo a quase zero e, simultaneamente, a retração linear é máxima. A energia de superfície dentro de cada poro dá origem a uma pressão negativa, que tende a densificar o corpo cerâmico [49, 58]. Deve-se empregar o grau de densificação, em vez de densidade absoluta, porque o conteúdo de fases cristalina afeta a densidade absoluta [58, 64].

No processo de queima industrial não é possível eliminar completamente a porosidade residual fechada (normalmente de 2 a 8%). Essa porosidade consiste em poros pequenos esféricos ($<10\mu\text{m}$) contendo gás, e poros de forma irregular grosseira (até $50\mu\text{m}$), formado provavelmente após a coalescência de poros menores. A combinação de porosidade aberta e fechada dá lugar à porosidade total que diminui na primeira etapa de sinterização, atingindo um valor mínimo e depois é aumentada [37, 58, 65].

O processo de sinterização não termina quando a porosidade aberta desaparece completamente. Acima da faixa de vitrificação, a porosidade fechada começa a aumentar antes de a porosidade aberta desaparecer totalmente. Este fenômeno é causado pelo aumento da pressão de gases que tendem a expandir resultando em bolhas e inchaço do corpo cerâmico. Devido à dificuldade de expulsão ocasionada pelo aumento da viscosidade do fluxo, a expulsão forçada dos gases aprisionados no interior dos poros fechados pode causar uma queda drástica das propriedades físicas. Na Figura 13 pode-se observar a evolução da porosidade em temperaturas de 1200-1300°C [58, 65].

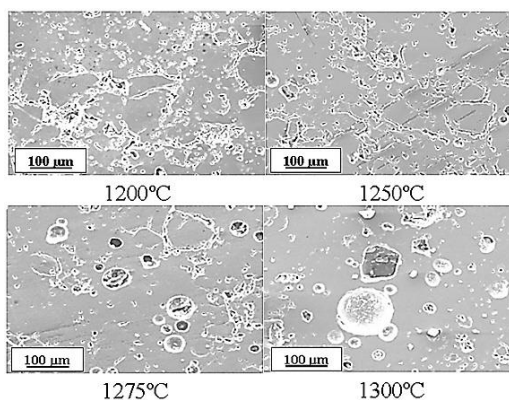


Figura 13: Evolução da porosidade em uma massa de porcelanato [58].

As fases principais de um corpo porcelânico queimado (Figura 14) são quartzo e cristobalita, resíduos de feldspato, agulhas de mulita (primária e secundária), fase vítrea, poros (irregulares ou arredondados) e trincas (nos grãos, nos contornos ou na matriz). Cada uma ou todas estas fases podem alterar as propriedades finais dos produtos, que podem apresentar cerca de 60-70% em massa de fase vítrea, 15-30% de quartzo e de 12-15% de mulita em temperatura entre 1200-1400°C para QC [58].

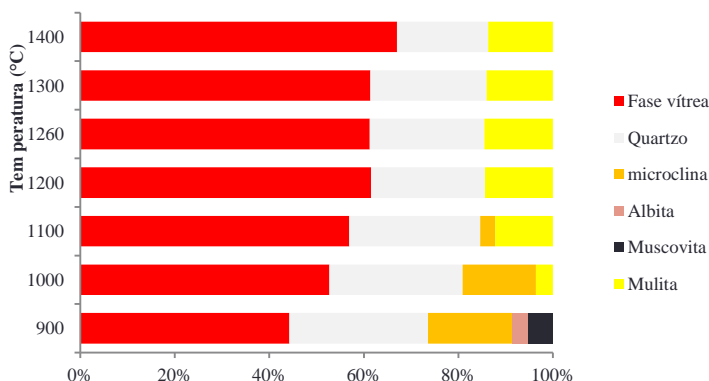


Figura 14: Análise quantitativa de fases de um porcelanato sinterizado por QC [58].

No porcelanato, o quartzo é mais abundante do que mulita. A maior parte do quartzo (75%) permanece por dissolver em consequência do ciclo de queima rápida. Enquanto que na QR (Figura 15) mostra possíveis fases formadas há um aumento da quantidade de quartzo e redução da quantidade de mulita [52].

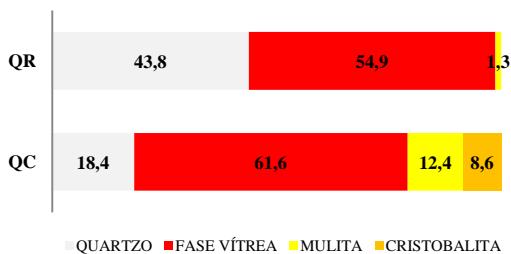


Figura 15: Análise quantitativa de fases de um porcelanato sinterizado por QR e QC [52].

Alguns grãos remanescentes de quartzo podem apresentar fissuras devido às tensões provocadas durante o resfriamento (a 573°C). As microtensões dentro do grão são provocadas pela diferença do coeficiente de expansão térmica entre quartzo que é na ordem de $23 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ e das fases vítreas, ao redor de $3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$.

Devido à diferença de expansão térmica entre o quartzo e a matriz vítrea, independentemente da taxa de resfriamento, as trincas e fissuras periféricas aparecem em torno de partículas de quartzo. Ao aumentar a velocidade de resfriamento, são desenvolvidas tensões térmicas que assumem valores máximos na superfície, levando a condições para geração e crescimento de trincas. Em casos extremos, e para tamanhos de partículas de quartzo de grande porte, isso pode levar ao descolamento das partículas na matriz [66, 67].

3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A Figura 16 mostra o fluxograma das etapas e atividades envolvidas neste trabalho.

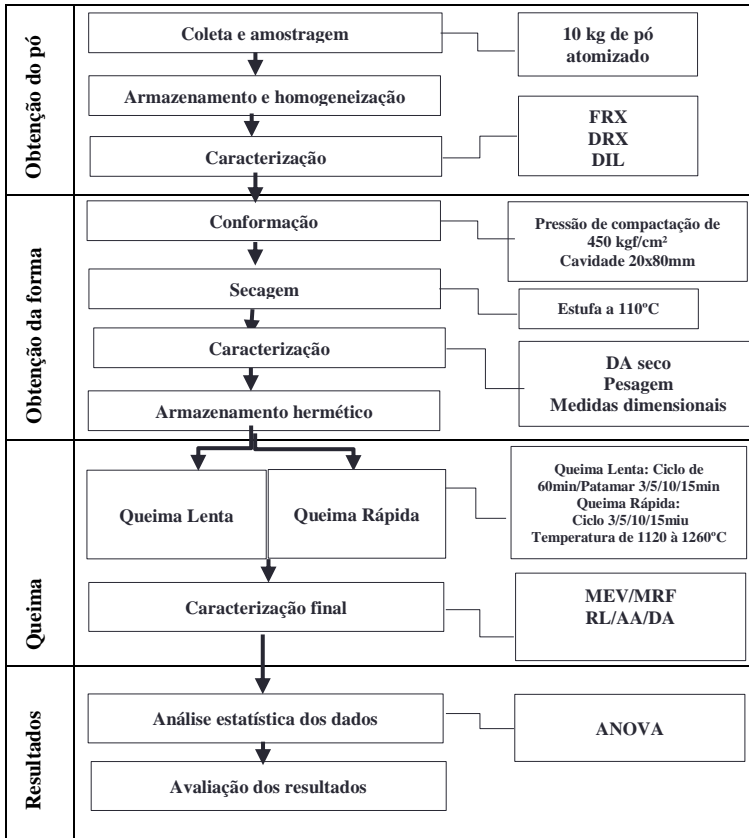


Figura 16: Fluxograma das atividades experimentais.

3.1 PÓ ATOMIZADO

3.1.1 Coleta e preparação da massa de porcelanato

A massa de porcelanato técnico empregado foi cedida pela empresa Eliane S.A., localizada no município de Criciúma/SC. A massa é empregada em uma das linhas de porcelanato técnico produzido pela referida empresa. Foram coletados 10 kg de pó atomizado diretamente dos silos da empresa, e armazenados em embalagens plásticas para manter a umidade original de 6,5%.

3.1.2 Caracterização da massa de porcelanato

A composição química do pó atomizado foi determinada por fluorescência de raios X (Philips PW2400). Para identificar as fases presentes, utilizou-se a técnica de difratometria de raios X (DRX, Siemens, D5000), com radiação $K\alpha$ -Cu, varredura entre 0° e 70° ; $0,1^\circ/\text{s}$, potência de 40 kV e corrente de 25 mA.

3.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

Os corpos-de-prova foram conformados em uma prensa hidráulica semiautomática (Gabbrielli), na forma de placas (20 mm x 80 mm). Com espessuras de 2,0 e 7,0mm, e pressão de compactação de 450 kgf/cm², e secas em estufa laboratorial (Étika) a $110 \pm 5^\circ\text{C}$, até peso constante.

Nesta etapa, foram realizados os ensaios de densidade aparente e dilatometria. A densidade foi medida por empuxo em mercúrio em balança digital (Marte) com resolução de 0,01g, e medidas de comprimento inicial (L_0) com paquímetro digital (Mitutoyo) com resolução de 0,01 mm.

A dilatação térmica linear foi medida a partir de corpos-de-prova com dimensões de 50,0 x 5,0mm (dilatômetro BP Engenharia RB 3000-20). A taxa de aquecimento usada foi de $25^\circ\text{C}/\text{min}$. O ensaio foi

conduzido até ocorrer à máxima retração da amostra, indicativo da densificação.

3.3 QUEIMA

3.3.1 Parâmetros de queima

A queima foi realizada de duas formas, com aquecimento ultrarrápido (QR) e convencional (QC). No caso da QC, buscou-se simular os ciclos de queima industriais com 60 min de frio a frio. Já para a QR, a diferença fundamental está na taxa de aquecimento, mantido constante o tempo de residência na temperatura máxima.



Figura 17: Incisão dos corpos de prova no interior do forno.

A QC foi realizada com taxa de aquecimento fixa de 50°C/min até 450°C e de 30°C/min. até a temperatura de patamar (1120 a 1260°C) variando o tempo de permanência (3, 5, 10 e 15min) na temperatura máxima. O resfriamento foi realizado com a exposição dos corpos de provas em temperatura ambiente, monitorado com auxílio de pirômetro a laser (Montoya) com alcance de leitura de até 600 ± 1°C. Mediu-se um tempo médio de resfriamento à temperatura ambiente de 3 min para espessuras de 2 mm, e de 5 min para espessuras de 7 mm, a taxa de resfriamento foi de 300 °C/min da temperatura máxima até 600 °C, 100 °C/min de 600-400 °C.

Quanto à QR, os ciclos de queima estipulados foram de acordo com os mesmos tempos de 3, 5, 10 e 15 min nas temperaturas de 1120-

1260°C, com taxa de aquecimento de 275-300 °C/min e mesmo método de resfriamento.

3.3.2 Preparação do forno para queima

A queima rápida foi realizada em um forno elétrico de testes em laboratório (Jung, modelo LT 3 2013). Os corpos-de-prova foram apoiados em um tubo meia-cana de silimanita, envolvido por uma fina camada de alumina calcinada e introduzidos no interior do forno. A Figura 18 ilustra o aparato instrumental para monitoramento da queima.

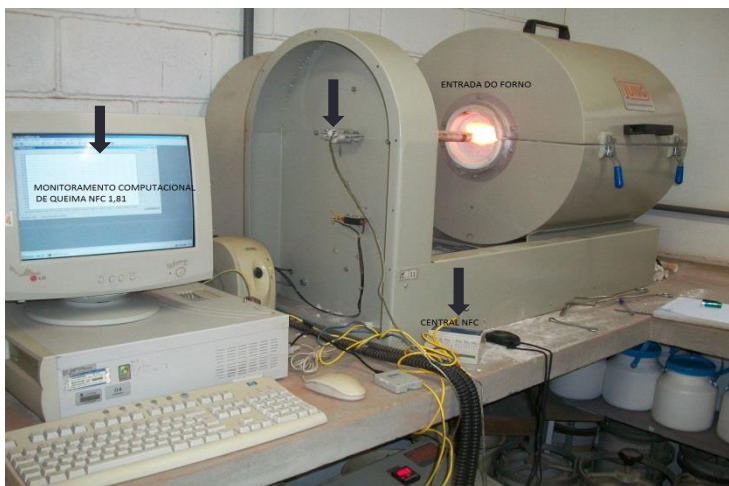


Figura 18: Forno laboratorial e sistema de monitoramento computacional

A queima foi controlada através de um sistema computacional de monitoração de temperatura (Novus Field Chart 1.81). Foram utilizados anéis de Büller (PTCR LHT, Figura 18) com temperatura de controle de 970-1250°C.



Figura 19: Aplicação de anéis de Büller (PTCR LHT, 970-1250°C).

Os anéis de Büller depois de queimados foram medidos com micrômetro (Starret 436, $25,00 \pm 0,01\text{mm}$) e comparados aos valores de referência na tabela de temperatura (PTCR, *Process Temperature Control Rings*). Os processos de queima comerciais modernos são monitorados por termopares e com frequência comparados a cones pirométricos ou padrões para verificação da quantidade de calor envolvida no processo [33, 49, 68].

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS CORPOS-DE-PROVA

Após a queima, foram feitos a determinação da densidade aparente, absorção de água, porosidade total, retração de queima, módulo de ruptura à flexão e módulo de weibull (de acordo com ISO 10545-4, NBR 13818/97).

Os dados de retração linear, densidade aparente e absorção de água foram utilizados para montagem do diagrama de gresificação. Este método permite obter informações da temperatura de queima e o intervalo de temperaturas em que a porosidade aberta torna-se desprezível.

A microestrutura foi analisada na superfície de fratura nas temperaturas de máxima densificação por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV, Philips XL30).

4 APRESENTAÇÃO E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

4.1 CARACTERIZAÇÕES DA MASSA DE PORCELANATO

Nesta etapa, são apresentados os resultados obtidos de análise química (FRX), composição mineralógica (DRX), análise térmica (DIL) e densidade aparente a seco (DAS).

4.1.1 Análise química e cristalográfica

A Tabela 3 apresenta a composição química da massa de porcelanato técnico utilizado no experimento.

Tabela 3. Composição química do porcelanato (% em massa).

Análise química (% em massa)											
SiO2	Al2O3	Na2O	K2O	MgO	CaO	BaO	Fe2O3	TiO2	MnO	P2O5	PF
70,90	18,83	2,37	1,77	0,33	0,49	0,08	0,68	0,17	<0,05	0,05	4,10

O resultado de análise química mostrado na Tabela 3 indica um elevado teor de SiO₂ e Al₂O₃, principais componentes encontrados em materiais vítreos e massas cerâmicas tradicionais. A sílica e a alumina são muito reativas, sendo que a última reage com os elementos alcalinos e alcalino-terrosos [26]. Embora a análise química traduza (por convenção) óxidos, muita deles não estão presentes de forma isolada, mas formando compostos, é o caso da alumina, que forma aluminossilicatos (como mostra o DRX na Figura 19).

As partículas de quartzo têm função estrutural em um corpo cerâmico sinterizado; uma apropriada quantidade de quartzo com tamanho de partícula adequado aumenta a resistência química e mecânica, fornece rigidez e baixa retração, além de controlar o coeficiente de expansão do produto final [27, 28, 29].

A presença de óxidos de Na₂O e K₂O em pequenas quantidades existentes nos feldspatos promove a densificação em menores temperaturas. O MgO presente no talco forma fase líquida de baixa viscosidade muito reativa. Em combinação com fases de feldspato,

forma composições eutéticas que diminuem a temperatura de máxima densificação [26].

A coloração branca após queima se atribui ao baixo teor de Fe_2O_3 (0,68%) e de TiO_2 (0,17%) contido na composição [30, 31].

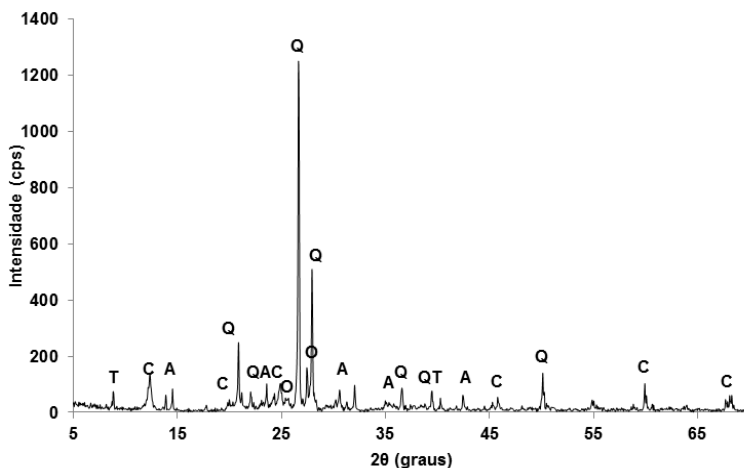


Figura 20: Difratograma de raios X do pó atomizado. A: Albita ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); C: Caulinita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$); O: Ortoclásio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$); Q: Quartzo- α (SiO_2); T: Talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$).

4.1.2 Análise térmica

Os fatores que influenciam a dilatação térmica (Figura 21) dependem da natureza e quantidades das fases vítreas e cristalinas formadas durante a queima [69-70]. Assim, a expansão térmica de materiais policristalinos é consequência da expansão de cada uma das fases presentes, da proporção entre elas e da microestrutura (porosidade, microtrincas, anisotropia) [69]. Os coeficientes estão intimamente relacionados às espécies mineralógicas presentes. As composições contendo argilas cauliníticas geralmente apresentam coeficientes de dilatação menores neste caso o coeficiente de dilatação ficou em torno de $\alpha_{25-300} \sim 68,79 \times 10^{-7} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$. O primeiro segmento da curva (dL/Lo/%) é linear, mantendo-se assim até aproximadamente 550°C. A partir desta temperatura, observa-se uma mudança abrupta do coeficiente angular

em torno de $\alpha_{500-650} \sim 117,5 \times 10^{-7} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, devido a transformação α - β que o quartzo sofre a 573°C .

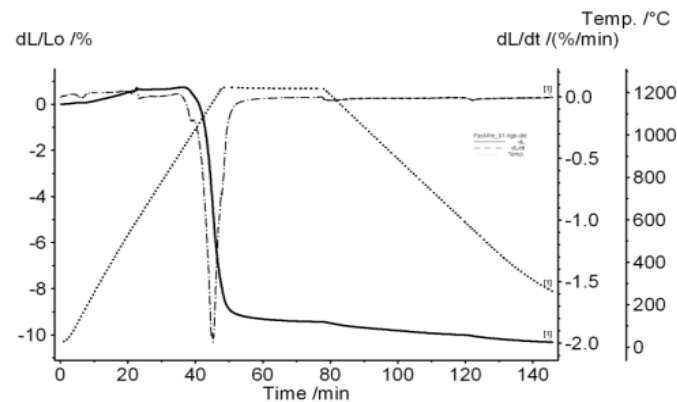


Figura 21: Curvas de dilatação da massa de porcelanato.

A temperatura de início de retração para a composição foi estimada em torno de 911°C . O ensaio foi conduzido a 25°C/min até ocorrer à máxima retração da amostra, indicativo da máxima taxa de sinterização com temperatura em torno de 1152°C .

4.1.2 Densidade aparente a seco

A densidade aparente média a verde dos corpos de prova foi de $1,92 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ para espessuras de 2,0 mm e $1,91 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ para 7,0 mm, com isso confirma-se a uniformidade do processo de compactação.

4.2 DIAGRAMAS DE GRESIFICAÇÃO

A gresificação de massas cerâmicas é a medida da evolução da microestrutura do material durante a queima. A curva de gresificação utilizada em revestimentos cerâmicos ilustra o comportamento térmico do material em função da temperatura. As amostras de espessura reduzida (2 mm) foram utilizadas para minimizar o efeito da espessura na retração linear durante o processo de queima. Além disso, a variação

da temperatura entre a superfície e centro da placa cerâmica é minimizada, pois há uma menor quantidade de material a ser aquecido.

Os diagramas de gresificação para a composição de porcelanato com espessura de 2 mm, processado por queima convencional podem ser observados nas Figuras 22 e 23; e por queima rápida nas Figuras 24 e 25. São mostrados os valores de absorção de água (AA), retração linear de queima (RL) e densidade aparente das peças queimadas (DA) em função da temperatura (1120-1260°C). Cada curva representa um tempo de permanência no patamar de queima, respectivamente de 3 min (3L2), 5 min (5L2), 10 min (10L2) e 15 min (15L2) para a queima convencional (QC); e o tempo de queima de queima rápida (QR) de 3 min (3R2), 5 min (5R2), 10 min (10R2) e 15 min (15R2).

Em ambas as figuras, observa-se um comportamento típico: a densidade aumenta com a temperatura até um valor máximo, a partir do qual o material exhibe comportamento expansivo, devido ao coalescimento dos poros e expansão dos gases dentro dele aprisionados. Os efeitos do tempo de permanência para os corpos de 2,0 mm sobre a gresificação foram: (1) redução na temperatura de máxima densificação; (2) aumento no intervalo de queima (maior o raio de curvatura na região de máxima densificação); (3) não se observou diferença significativa nos valores de máxima densificação.

As curvas de absorção de água (AA) medem a porosidade aberta do corpo cerâmico e chegam a um valor mínimo ($<0,5\%$) em temperaturas entre 1180-1200°C. O aumento do tempo de permanência na temperatura máxima entre 10-15 min faz com que a porosidade aberta chegue a valores inferiores a 0,1%. Também ocorre nesta região a máxima retração (RL) com valores entre $>8\%$. A temperatura ótima de queima coincide com o mínimo da absorção de água e o máximo da retração linear sem perder a estabilidade dimensional para obter um porcelanato. Para temperaturas acima de 1210 °C é registrada uma expansão do corpo cerâmico e redução da densidade aparente. Este fenômeno é causado pelo aumento da pressão de gases produto da decomposição das inclusões ricas em elementos voláteis procedentes dos feldspatos que tendem a expandir resultando em bolhas e inchaço do corpo cerâmico. Devido à dificuldade de expulsão ocasionada pelo aumento da viscosidade pode haver uma queda drástica das propriedades físicas [58, 65].

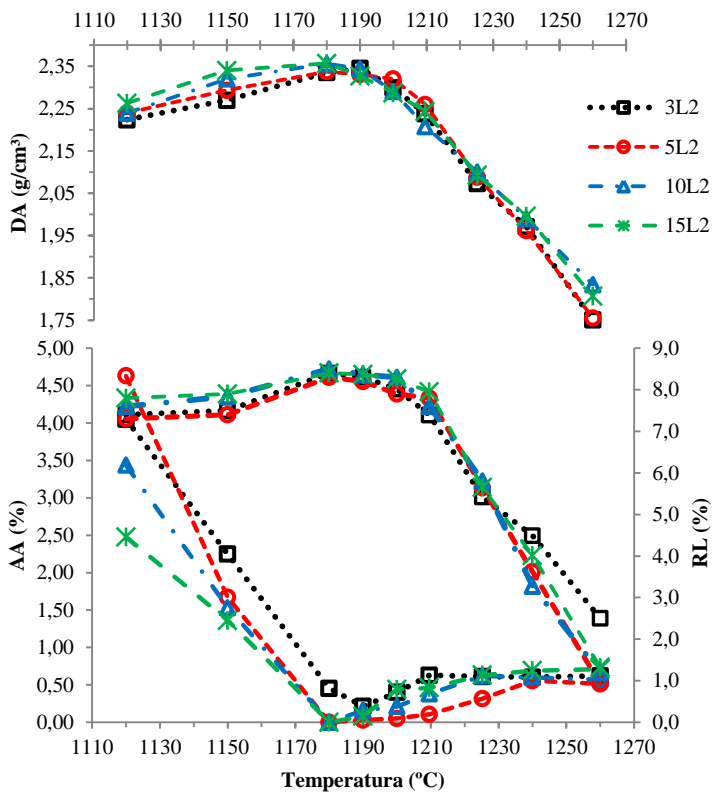


Figura 22: Diagrama de gresificação para QC do porcelanato com espessura de 2,0 mm: absorção d'água (AA), retração linear (RL) e densidade aparente (DA) em função da temperatura de queima.

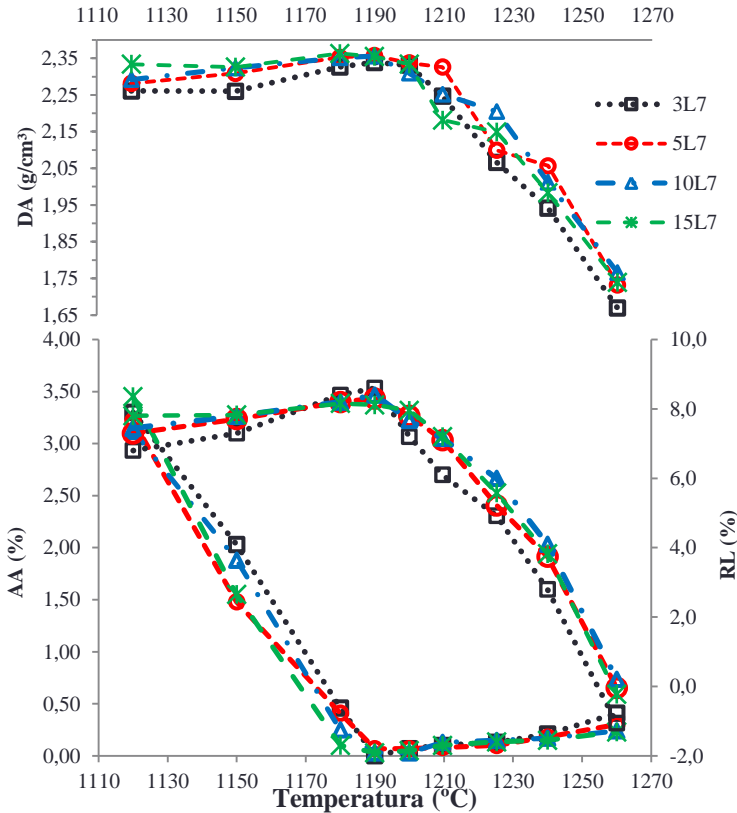


Figura 23: Diagrama de gresificação para QC do porcelanato com espessura de 7,0 mm: absorção d'água (AA), retração linear (RL) e densidade aparente (DA) em função da temperatura de queima.

Na queima rápida (QR) de porcelanato com espessura de 2 mm (Figura 24) com tempo de 3 min (3R2) o valor de densidade aparente é crescente com o aumento da temperatura, sem que alcance um valor de máxima densificação até a temperatura máxima do ensaio. A porosidade aberta chega a valores inferiores 0,2% a temperatura de 1260 °C devido a formação de uma camada vítrea na superfície. Com o tempo de 5 min (5R2), pode-se observar que há um deslocamento das curvas de sinterização em relação à temperatura de queima (em torno de 30°C). Assim, com temperaturas a partir de 1240°C, a absorção de água (AA) chega a valores mínimos (< 0,1%) com máxima retração em > 8% e densidade aparente de 2,32 g/cm³. A partir de 10 min de patamar, a

densidade aparente começa a diminuir a porosidade fechada tende a aumentar antes que a porosidade aberta desapareça totalmente. Ocorre a expansão do corpo-de-prova (diminui a retração linear) que pode ser atribuída ao aprisionamento e retenção de gases ou mudanças de fases cristalinas que podem ocasionar a redução da densidade [58, 65].

Os corpos de provas queimados entre 10 e 15 min (10R2 e 15R2) apresentam valores semelhantes aos obtidos na queima convencional e requisitados pelas normas vigentes. Com 10 min, a absorção de água atinge valores mínimos (0,1%) em temperatura a partir de 1190°C. A máxima retração linear (~8,5%) e a máxima densidade aparente (2,33 g/cm³) são atingidas na temperatura de 1225°C. Para o tempo de 15 min (15R2), a densidade aparente atinge valores máximos (2,37-2,40 g/cm³), superiores à queima convencional nas temperaturas de máxima densificação. Em queima de massas porcelânicas com o método de *fast firing* por microondas também foi observado o aumento da temperatura de máxima densificação em 20 °C e densidades mais elevadas para tempos curtos de patamar [54]. Entre 1210-1240 °C os valores de retração linear e absorção de água se mantêm constantes, isto é, ocorre a estabilidade dimensional sendo uma janela para o processo. Com o aquecimento, os gases presos nos poros tendem a expandir-se, resultando em uma força contrária à retração. Nota-se também que não há uma expansão muito acentuada mesmo com a evidente perda de densidade aparente o que pode estar relacionada a mudanças e formação de fases constituintes do corpo cerâmico.

Com aumento do tempo de residência, maior é a quantidade de energia que está sendo absorvida pela peça. Menor temperatura e maior tempo causam efeitos equivalentes sobre a densificação quando se comparam a maior temperatura e menor tempo de residência. Sob o ponto de vista da robustez do processo, é desejável menor temperatura e maior tempo de exposição. Sob o ponto de vista econômico, quanto menor o tempo, melhor. É necessário encontrar um ponto de equilíbrio entre estes dois efeitos contrários.

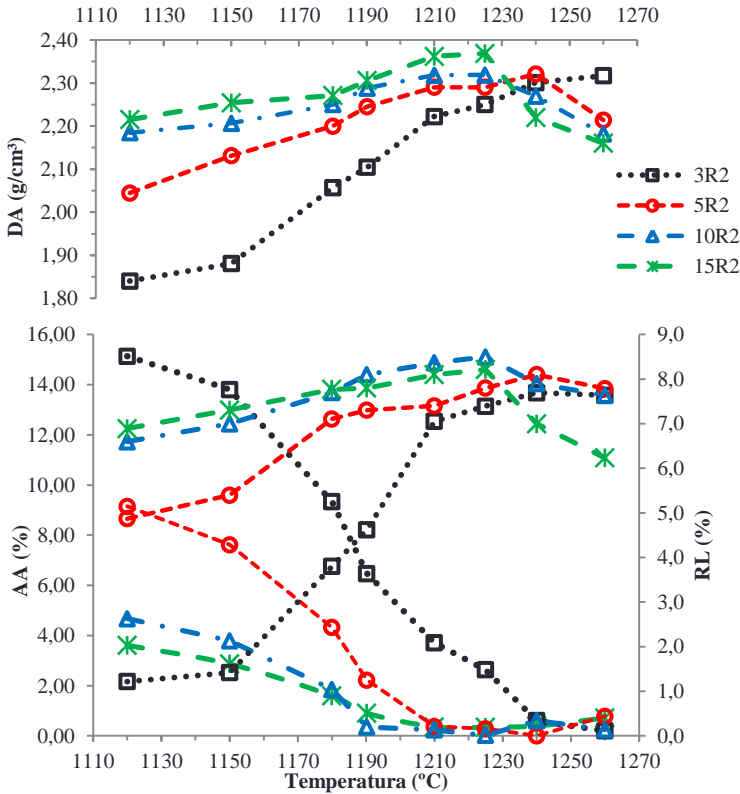


Figura 24: Diagrama de gresificação para QR do porcelanato (2,0 mm): absorção d'água (AA), retração linear (RL) e densidade aparente (DA) em função da temperatura de queima (C).

Na Figura 25, são apresentadas as curvas de gresificação da queima rápida para porcelanato com 7,0 mm de espessura. As curvas de sinterização da queima rápida com corpos de prova de 2,0 mm de espessura comparadas às com 7,0 mm nas Figuras 24 e 25 respectivamente não apresentam diferenças significativas no comportamento de sinterização. Com 3 min o tempo de queima é insuficiente para promover a densificação, a curva é deslocada em torno de 30 °C em relação à espessura de 2,0 mm na queima rápida.

Os efeitos da variação de espessura sobre as propriedades do produto sinterizado serão discutidos em detalhe na próxima seção.

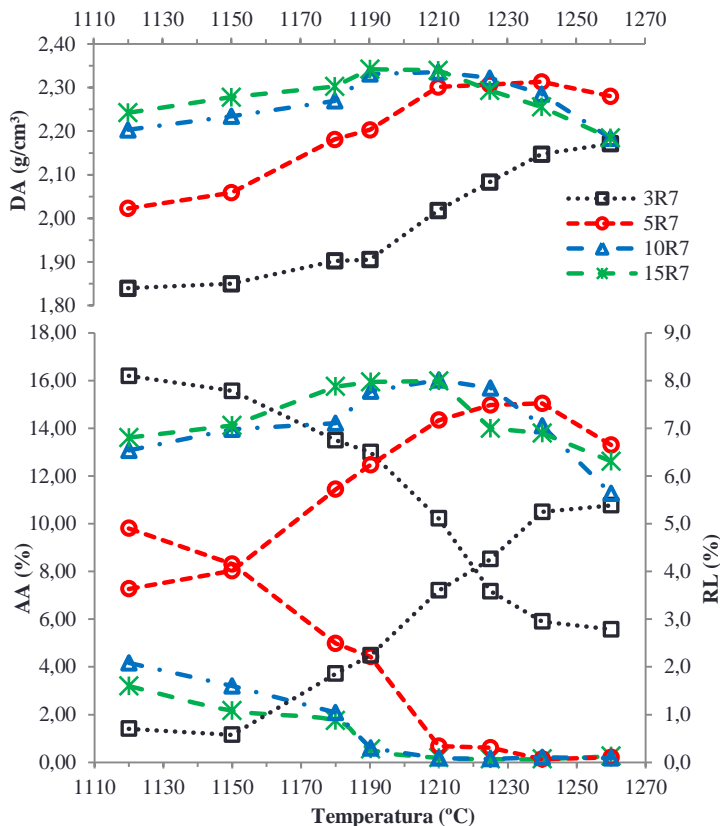


Figura 25: Diagrama de gresificação para QR do porcelanato 7,0 mm: absorção d'água (AA), retração linear (RL) e densidade aparente (DA) em função da temperatura de queima.

4.3 EFEITOS DA ESPESSURA NA QUEIMA CONVENCIONAL E RÁPIDA

Analisando as curvas de gresificação da queima convencional com 2,0 e 7,0 mm (Figura 22 e 23), os resultados são semelhantes, havendo um pequeno aumento dos valores da densidade aparente com a elevação da espessura. As Tabelas 4 e 5 mostram os valores da densidade aparente pós-queima (DA), absorção de água (AA) e retração linear (RL) com os desvios-padrão em temperatura de máxima

densificação para queima rápida (QR) e convencional (QC) com 2,0 e 7,0 mm. Estão destacadas as temperaturas de máxima densificação em vermelho para QR e azul para QC.

Tabela 4. Densidade aparente queimado (DA), absorção de água (AA) e retração linear (RL) nas temperaturas de 1120 – 1260 °C com espessura de 2,0 mm.

t (min)	T(°C)	QUEIMA RÁPIDA (2mm)			QUEIMA CONVENCIONAL (2mm)		
		DA (g/cm³)	AA (%)	RL (%)	DA (g/cm³)	AA (%)	RL (%)
3	1120	1,840(0,006)	15,14(0,44)	1,32(0,41)	2,229 (0,007)	4,39(0,25)	7,49(0,23)
	1150	1,881(0,038)	13,91(1,14)	1,42(0,62)	2,279(0,017)	2,67(0,77)	7,34(0,09)
	1180	2,057(0,046)	9,32(1,18)	3,78(0,27)	2,338(0,009)	0,40(0,19)	7,89(0,77)
	1190	2,117(0,020)	6,97(0,66)	5,05(0,44)	2,345(0,010)	0,21(0,19)	8,84(0,33)
	1210	2,198(0,017)	4,07(0,58)	6,90(0,10)	2,307(0,005)	0,22(0,22)	9,05(0,37)
	1225	2,243(0,007)	2,91(0,97)	7,06(0,07)	2,073(0,014)	0,61(0,04)	5,42(0,35)
	1240	2,301(0,017)	0,61(0,71)	7,70(0,57)	1,971(0,090)	0,60(0,37)	4,49(1,41)
	1260	2,304(0,014)	0,99(1,18)	7,66(0,42)	1,749(0,040)	0,28(0,26)	4,58(0,29)
5	1120	2,045(0,052)	9,36(1,80)	4,87(0,57)	2,231(0,008)	3,57(0,00)	7,19(0,52)
	1150	2,131(0,012)	6,58(0,81)	5,40(0,22)	2,289(0,014)	1,57(0,52)	7,60(0,28)
	1180	2,209(0,021)	4,64(0,52)	6,68(0,10)	2,322(0,005)	0,48(0,43)	7,33(1,07)
	1190	2,276(0,007)	1,93(0,51)	7,64(0,84)	2,340(0,008)	0,30(0,31)	8,16(0,29)
	1210	2,291(0,013)	0,72(0,46)	8,09(0,12)	2,243(0,022)	0,97(0,58)	7,95(0,43)
	1225	2,301(0,011)	0,62(0,31)	8,42(0,25)	2,087(0,016)	0,43(0,20)	5,53(0,92)
	1240	2,321(0,021)	0,00(0,35)	8,10(0,67)	1,962(0,099)	0,56(0,27)	3,62(1,51)
	1260	2,240(0,043)	0,62(0,58)	6,23(0,35)	1,756(0,049)	0,51(0,32)	0,93(0,30)
10	1120	2,185(0,006)	5,68(1,15)	6,60(0,18)	2,242(0,026)	3,45(0,02)	7,73(0,67)
	1150	2,207(0,020)	3,69(0,65)	7,27(0,51)	2,310(0,012)	1,80(0,15)	7,67(0,34)
	1180	2,260(0,026)	2,07(0,10)	7,77(0,41)	2,352(0,012)	0,00(0,01)	8,31(0,03)
	1190	2,294(0,007)	1,03(0,25)	8,39(0,07)	2,344(0,009)	0,21(0,19)	8,51(0,47)
	1210	2,316(0,008)	0,35(0,35)	7,87(0,96)	2,238(0,016)	0,63(0,55)	7,39(0,66)
	1225	2,333(0,003)	0,00(0,01)	8,51(0,05)	2,214(0,010)	0,38(0,43)	6,76(0,19)
	1240	2,270(0,013)	0,61(0,56)	7,90(0,64)	1,913(0,065)	0,25(0,10)	3,27(0,98)
	1260	2,196(0,367)	0,37(0,40)	8,13(0,85)	1,834(0,012)	0,10(0,25)	1,74(0,90)
15	1120	2,215(0,010)	3,61(0,17)	6,89(0,19)	2,260(0,005)	2,799(0,54)	7,71(0,24)
	1150	2,254(0,024)	2,86(0,97)	7,31(0,48)	2,321(0,004)	1,58(0,63)	8,24(0,10)
	1180	2,275(0,004)	1,10(0,19)	7,54(0,41)	2,356(0,005)	0,00(0,01)	8,19(0,65)
	1190	2,320(0,006)	0,00(0,01)	8,39(0,07)	2,327(0,011)	0,22(0,19)	8,37(0,52)
	1210	2,397(0,015)	0,00(0,01)	8,43(0,02)	2,208(0,010)	1,03(0,49)	6,90(0,24)
	1225	2,374(0,003)	0,12(0,20)	8,30(0,31)	2,093(0,017)	0,83(0,16)	5,65(0,45)
	1240	2,220(0,040)	0,68(0,40)	7,00(0,92)	1,996(0,077)	0,44(0,35)	4,01(0,25)
	1260	2,160(0,042)	0,71(0,43)	7,55(1,21)	1,803(0,038)	0,46(0,41)	0,61(2,18)

Tabela 5. Densidade aparente queimado (DA), absorção de água (AA) e retração linear (RL) nas temperaturas de 1120 – 1260 °C com espessura de 7,0 mm.

t (min)	T(°C)	QUEIMA RÁPIDA (7mm)			QUEIMA CONVENCIONAL (7mm)		
		DA (g/cm³)	AA (%)	RL (%)	DA (g/cm³)	AA (%)	RL (%)
3	1120	1,840(0,017)	16,20(0,69)	0,70(0,40)	2,261 (0,010)	2,56(0,01)	7,65(0,01)
	1150	1,850(0,011)	15,57(0,54)	0,58(0,47)	2,265(0,005)	1,16(1,07)	6,62(0,99)
	1180	1,847(0,066)	14,52(1,75)	1,90(0,31)	2,357(0,007)	0,18(0,29)	8,15(0,26)
	1190	1,936(0,037)	12,44(1,29)	2,20(0,41)	2,355(0,036)	0,75(0,90)	8,36(0,42)
	1210	2,018(0,036)	9,98(0,85)	4,57(1,07)	2,246(0,011)	0,54(0,31)	7,18(0,12)
	1225	2,083(0,024)	7,17(0,05)	3,60(1,07)	2,066(0,005)	0,91(0,09)	4,92(0,16)
	1240	2,147(0,034)	5,57(1,26)	5,25(0,21)	1,922(0,116)	0,07(0,12)	2,80(1,05)
	1260	2,126(0,062)	5,63(0,95)	4,92(1,96)	1,668(0,080)	0,07(0,17)	(-)0,88(1,95)
5	1120	2,023(0,035)	9,80(1,16)	3,65(0,48)	2,281(0,010)	2,32(0,01)	7,29(0,01)
	1150	2,059(0,009)	8,31(0,35)	4,01(0,64)	2,309(0,017)	1,13(0,31)	7,71(0,06)
	1180	2,181(0,015)	4,99(0,53)	5,72(0,18)	2,353(0,004)	0,25(0,07)	8,32(0,25)
	1190	2,248(0,021)	2,70(1,13)	6,06(0,52)	2,340(0,008)	0,30(0,31)	8,16(0,29)
	1210	2,306(0,017)	0,79(0,81)	7,08(0,13)	2,326(0,005)	0,31(0,10)	7,83(0,15)
	1225	2,308(0,011)	0,66(0,53)	7,49(0,20)	2,099(0,008)	0,40(0,37)	5,22(0,28)
	1240	2,313(0,007)	0,00(0,35)	7,52(0,26)	2,057(0,278)	0,07(0,13)	3,74(1,27)
	1260	2,283(0,017)	0,15(0,11)	6,65(0,57)	1,732(0,015)	0,10(0,11)	(-)0,04(0,52)
10	1120	2,203(0,002)	4,17(0,11)	6,54(0,10)	2,292(0,010)	1,52(0,01)	7,44(0,01)
	1150	2,234(0,002)	3,20(0,23)	6,98(0,19)	2,324(0,003)	1,00(0,30)	7,79(0,09)
	1180	2,270(0,004)	2,08(0,16)	7,11(0,94)	2,351(0,012)	0,17(0,06)	7,88(0,06)
	1190	2,331(0,003)	0,60(0,17)	7,79(0,06)	2,356(0,012)	0,43(0,29)	8,17(0,15)
	1210	2,337(0,010)	0,16(0,13)	8,01(0,11)	2,252(0,013)	0,73(0,63)	7,15(0,44)
	1225	2,324(0,015)	0,14(0,13)	7,85(0,37)	2,209(0,126)	0,03(0,08)	4,10(1,86)
	1240	2,285(0,011)	0,21(0,21)	5,80(0,99)	1,913(0,065)	0,25(0,10)	3,27(0,98)
	1260	2,203(0,039)	0,16(0,14)	5,63(1,29)	1,766(0,014)	0,03(0,05)	0,21(0,62)
15	1120	2,242(0,015)	3,20(0,38)	6,80(0,28)	2,324(0,010)	2,80(0,54)	7,71(0,24)
	1150	2,278(0,006)	2,17(0,17)	7,06(0,17)	2,331(0,004)	0,65(0,07)	7,86(0,05)
	1180	2,302(0,003)	1,75(0,18)	7,87(0,09)	2,353(0,008)	0,53(0,46)	8,08(0,64)
	1190	2,342(0,012)	0,55(0,06)	7,97(0,32)	2,346(0,022)	0,12(0,18)	8,09(0,35)
	1210	2,342(0,009)	0,11(0,11)	7,99(0,03)	2,182(0,010)	0,54(0,36)	6,24(1,18)
	1225	2,287(0,028)	0,07(0,10)	6,85(0,96)	2,149(0,070)	0,14(0,16)	5,56(1,07)
	1240	2,258(0,013)	0,18(0,19)	7,01(0,28)	1,982(0,137)	0,10(0,20)	3,82(1,43)
	1260	2,176(0,020)	0,26(0,29)	6,01(1,18)	1,766(0,014)	0,03(0,05)	0,21(0,62)

Nas tabelas 4 e 5 é possível observar que na QR o aumento da espessura tem efeito sobre a sinterização a transferência de energia no interior do corpo de prova diminui para tempos de residência inferior a 5 min. como aumento do tempo de residência os valores de máxima

densificação são semelhantes, sendo que no tempo de 15 min os valores não atingem os valores de máxima densificação visto que a densidade aparente e a retração são inferiores ao alcançados com a espessura reduzida.

A Figura 26 mostra o efeito do tempo de residência sobre a densidade aparente para a condição de queima rápida. Neste caso os corpos-de-prova foram avaliados nas temperaturas de máxima densificação (1210-1225 °C). Os corpos-de-prova de 2 mm de espessura apresentaram maior densificação do que os corpos de 7 mm em tempos de residência inferior a 5 min e superior a 10 min. Em temperaturas acima de 1210 °C com tempos de 10 e 15 min de queima, atinge-se a máxima retração linear com o valor de 7,0 - 8,0%. É possível obter porcelanato com densidade aparente de $2,342 \pm 0,009 \text{ g/cm}^3$ e absorção de água $< 0,1\%$ com espessura de 7,0 mm.

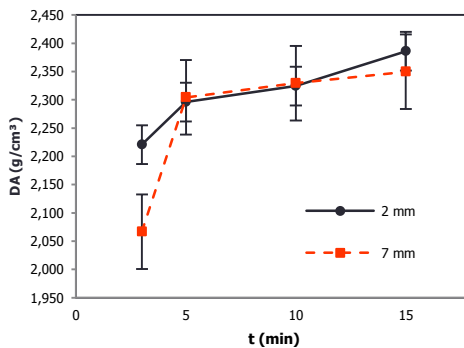


Figura 26: Comportamento da densidade aparente em espessuras de 2,0 e 7,0 mm na QR (1210-1225°C).

A Figura 27 mostra o efeito do tempo de patamar sobre a densidade aparente para a condição de aquecimento convencional. Neste caso os corpos-de-prova foram avaliados nas temperaturas de máxima densificação (1180-1190 °C). Observa-se que os corpos-de-prova de 2 mm de espessura apresentaram menor densificação do que os corpos de 7 mm. Apesar de ser esperado que a transferência de energia seja mais lenta à medida que aumenta a espessura, o efeito sobre a sinterização mostrou-se compatível a espessura reduzida. Observa-se que nestas condições a espessura do corpo-de-prova não altera significativamente a densidade máxima nem temperatura necessária para atingir tal condição. Os valores máximos obtido foram próximos a $2,36 \pm 0,01$

g/cm^3 correspondem a espessuras de 7,0 mm com temperaturas inferiores a 1190°C .

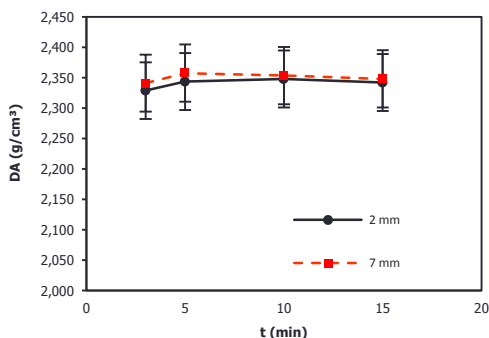


Figura 27: Comportamento da densidade aparente em espessuras de 2,0 e 7,0 mm na QC (1180 - 1190°C).

A Figura 28 mostra o efeito do aumento da espessura na densidade aparente na queima rápida e queima convencional na condição de máxima densificação. Em corpos de prova de 2,0 mm de espessura, o valor da densidade aparente é maior na queima rápida com tempos de residência >10 min em temperaturas entre 1210 - 1225°C . Observa-se também que em temperaturas entre 1180 - 1190°C o aumento da espessura para 7,0 mm eleva o valor da densidade aparente na queima convencional e prejudica a densificação na queima rápida nas temperaturas de máxima densificação.

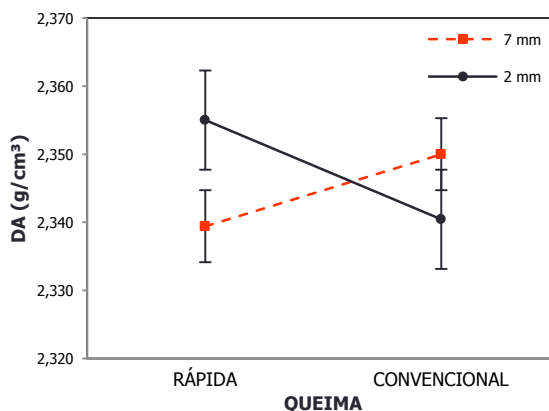


Figura 28: Densidade aparente com a variação da espessura em relação ao tipo de queima.

O aumento da espessura não altera a taxa de densificação na queima convencional. Já na queima rápida tempos de residência menores que 5 min afetam a densificação mesmo em temperaturas superiores a queima convencional.

4.4 COMPARAÇÕES ENTRE QUEIMA RÁPIDA E CONVENCIONAL

Nesta seção, densidade aparente (DA), retração linear (RL), absorção de água (AA), módulo de ruptura à flexão (MRF) e análise microestrutural são comparados em relação ao tipo de queima empregado no intervalo de temperatura compreendido entre 1180-1225°C.

4.3.1 Densidade aparente pós-queima

Uma alta densidade aparente depende das fases formadas durante a queima e a porosidade interna. Têm-se observado que a densidade tem um comportamento semelhante ao da retração linear. Na queima convencional, o aumento da densidade e da retração durante a sinterização, ao qual se segue uma expansão e queda da densidade aparente. Na queima rápida, foi observada também a perda de densidade aparente, mas com expansão em menor intensidade.

Os valores de densidade (Figura 29) na queima convencional apresentam maior estabilidade com valores médios próximos ao obtido industrialmente na queima convencional (2,35-2,45 g/cm³) de porcelanato [12]. Já na queima rápida, a densidade padrão é atingida com temperatura acima de 1210 °C a partir de 10 min de queima. O resultado demonstra que a queima rápida requer controle mais rigoroso do tempo de queima. Isso tornaria o processo mais instável sob o ponto de vista dimensional, que acaba sendo um ponto desfavorável da queima rápida em relação à queima convencional.

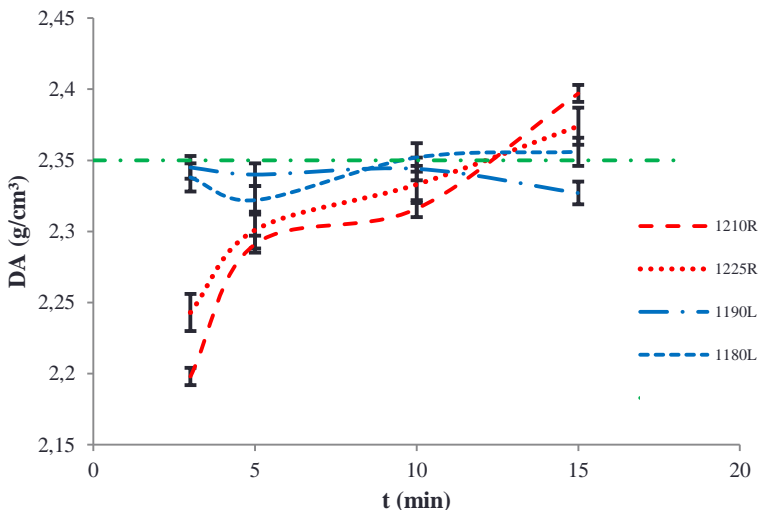


Figura 29: Densidade aparente em relação ao tempo de queima (R= rápida, L= lenta) no intervalo de temperatura entre 1180-1225 °C.

4.3.2 Retração linear

Neste caso, a ANOVA mostra que é significativo o aumento do tempo, que afeta os valores de retração linear para o valor de $p < 0,05$. Na Figura 30, observa-se o que o maior efeito é na queima rápida com a variabilidade da retração linear. A máxima retração obtida nas temperaturas de máxima densificação para queima convencional entre 1180-1190 °C e para queima rápida entre 1210-1225 °C. A queima convencional mostra uma maior retração (8,84%) a 1190 °C e mais estável com o aumento do patamar de queima.

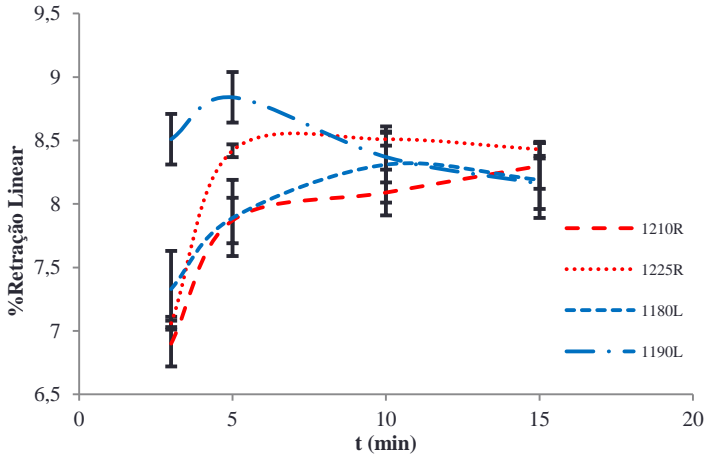


Figura 30: Retração linear em relação ao tempo de queima (R= rápida, L= lenta) no intervalo de temperatura entre 1180-1225°C.

4.3.3 Absorção de água

Como já mencionado, para o porcelanato exige-se que a absorção de água atinja valores $\leq 0,1\%$ e $\leq 0,5\%$, respectivamente para o produto técnico e esmaltado. Avaliando-se os resultados de absorção de água pela ANOVA, esses não foram significativos para a evolução do tempo ou patamar de queima com $p < 0,05$ para queima rápida e queima convencional.

Nota-se que os resultados da absorção de água (Figura 31) obtidos na queima convencional em todos os patamares são mais estáveis atingem valores próximos a 0,1% e independem do tempo de residência nas temperaturas de máxima densificação. Na queima rápida somente é possível obter absorção de água $\leq 0,1\%$ com tempo de queima < 10 min. Os valores obtidos na queima rápida com tempo de 3 min não foram registrados neste gráfico, pois apresentam valores $> 1,0\%$ de absorção de água.

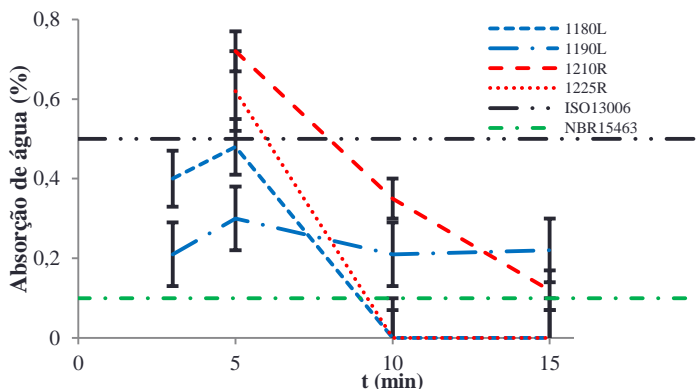


Figura 31: Absorção de água em relação ao tempo de queima (R= rápida, L= lenta) na temperatura máxima de queima.

4.3.4 Propriedades mecânicas

Na Figura 32 pode-se visualizar o módulo de ruptura à flexão para em relação à temperatura de máxima densificação para queima convencional (1180 - 1190 °C) e queima rápida (1210 - 1225 °C). Os valores obtidos na queima rápida são superiores aos valores requeridos pelas normas ISO 13006 e NBR 15463. Na temperatura de 1210°C e tempo de queima de 10 min, o valor médio para do módulo de ruptura atingido é de $51,2 \pm 0,4$ MPa. A temperatura e o tempo influenciam para o aumento da resistência chegando a um valor máximo de $59,1 \pm 3,0$ MPa para temperatura de 1225 °C com tempo de 15 min de queima.

Na queima convencional com temperatura de 1180 °C com patamar de queima de 10 min, o valor do módulo de ruptura é de $41,5 \pm 2,1$ MPa, chegando a um valor máximo de $65,2 \pm 2,1$ MPa na temperatura de 1190 °C com patamar de 15 min. Com o aumento de temperatura e tempo de patamar observa-se o aumento do valor do módulo de ruptura que é superior ao da queima rápida nas demais temperaturas.

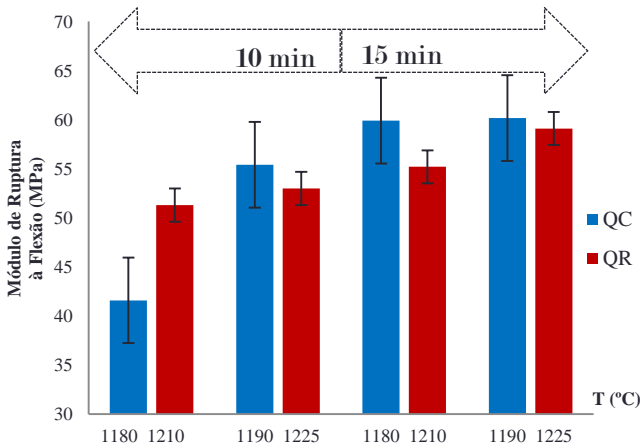


Figura 32: Módulo de ruptura à flexão em relação ao tempo de queima na temperatura máxima de queima.

O tratamento estatístico dos valores medidos é feito com base na distribuição estatística de Weibull, que descreve a probabilidade do material falhar quando submetido a um dado nível de tensão. A distribuição de Weibull descreve bem o comportamento de fratura dos materiais cerâmicos [72, 73]. Ela está ligada à falha do material devido à presença de defeitos que o fragilizam. Pode-se verificar na Figura 35 que a QC apresenta uma maior variabilidade do valor do módulo de ruptura. Já na queima rápida os valores do módulo de ruptura são mais estáveis.

A probabilidade de o material falhar se submetido à tensão σ é dada pela função densidade de probabilidade de Weibull. Onde σ_0 é a tensão antes da qual o material não falhará e σ_R é um valor referencial de tensão, correspondente a 0,632 de probabilidade de falha do material e m é o módulo de Weibull, relacionado à dispersão das medidas. A distribuição acumulada de probabilidade é a probabilidade de ocorrer uma falha em tensões iguais ou ainda menores. A Figura 33 mostra a distribuição de probabilidade de falha até a tensão. Veja que existe um limiar σ_0 (26,0 MPa para QC e 43,0 MPa para QR), abaixo do qual a probabilidade de falha é nula. O valor de referência σ_R , para o qual a probabilidade de falha é 0,632 (ou 63,2%) cerca de 62,0 MPa, está também apontado no gráfico[73].

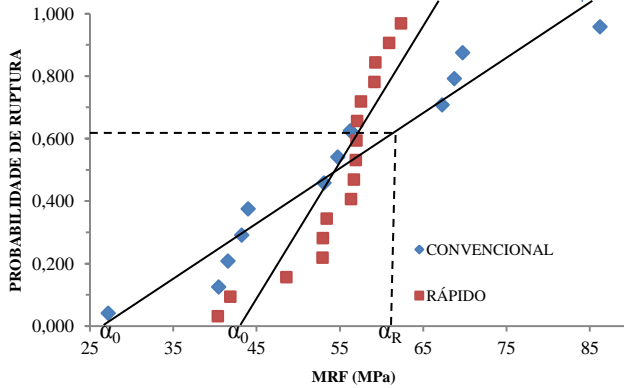


Figura 33: Distribuição de probabilidade acumulada de ruptura.

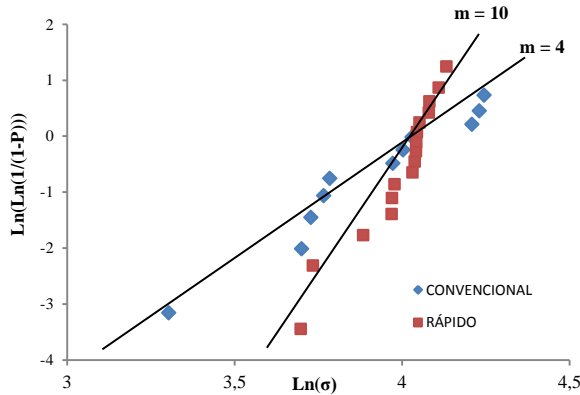


Figura 34: Determinação do módulo de Weibull (m).

A finalidade da Figura 34 está em mostrar que a faixa de variação da resistência mecânica, o valor do módulo de Weibull (m) está relacionado à dispersão das medidas. O módulo de Weibull é a inclinação da reta, quanto maior m ($m=4$ para QC e $m=10$ para QR) menos dispersas são as medidas [74]. A menor variabilidade da resistência mecânica para a queima rápida e menor valor médio é um indicador que este processo altera o tamanho médio e a distribuição do tamanho do defeito natural. A queima rápida submete o material a uma solicitação mecânica mais intensa, o que pode favorecer o crescimento do tamanho dos defeitos. A microestrutura estando relativamente bem protegidos, os defeitos passaria a crescer até um determinado limite, o que explicaria a menor variabilidade dos resultados levando a redução

na dispersão do tamanho do defeito natural, para corpos-de-prova submetidos a condições severas de resfriamento. Ao aumentar a velocidade de resfriamento, são desenvolvidas tensões térmicas que assumem valores máximos na superfície, levando a condições para geração e crescimento de trincas. Em casos extremos, e para tamanhos de partículas de quartzo de grande porte, isso pode levar ao descolamento das partículas na matriz fragilizando o corpo cerâmico [66, 67].

4.3.5 Avaliação microestrutural

As amostras foram escolhidas dos corpos sinterizados nas temperaturas de máxima densificação nas temperaturas de 1180, 1190 e 1210°C com patamar de 10 min para queima convencional e 1210, 1225 e 1240°C com tempo de queima de 15 min para queima rápida. Na Figura 35, apresentam-se as micrografias obtidas por MEV do centro da superfície da fratura das amostras com 500X de ampliação. Na Figura 35a observa-se que um porcelanato sinterizado por queima rápida à 1210°C apresenta uma microestrutura de grãos grandes envolvidos por uma matriz vitrificada com ausência de porosidade coalescida. Com o aumento da temperatura para 1225°C (Figura 35c), nota-se uma matriz vítrea mais homogênea, provavelmente devido à dissolução das partículas. Na temperatura de 1240°C (Figura 35e) começa a aparecer porosidade coalescida que causa a queda de densidade aparente para valores médios de $2,22 \pm 0,04 \text{ g/cm}^3$ nesta temperatura em ciclos de 15 min.

Na queima convencional (Figura 35b) para temperatura de 1180°C, observa-se uma estrutura caracterizada por pequenos poros irregulares. A 1190°C (Figura 35d) tem-se uma estrutura mais homogênea e densa, com menos poros pequenos e começa a aparecer uma porosidade coalescida de maior magnitude e mal distribuída o que indica, em primeira instância, maior evolução da sinterização (fase final). Na temperatura de 1210°C (Figura 35f), observa-se uma matriz bem dissolvida com maior quantidade de poros grandes de forma esférica e grande dispersão de tamanhos de poros entre 5 e 14 μm . Nesta temperatura, o porcelanato apresenta densidade aparente média de $1,88 \pm 0,11 \text{ g/cm}^3$.

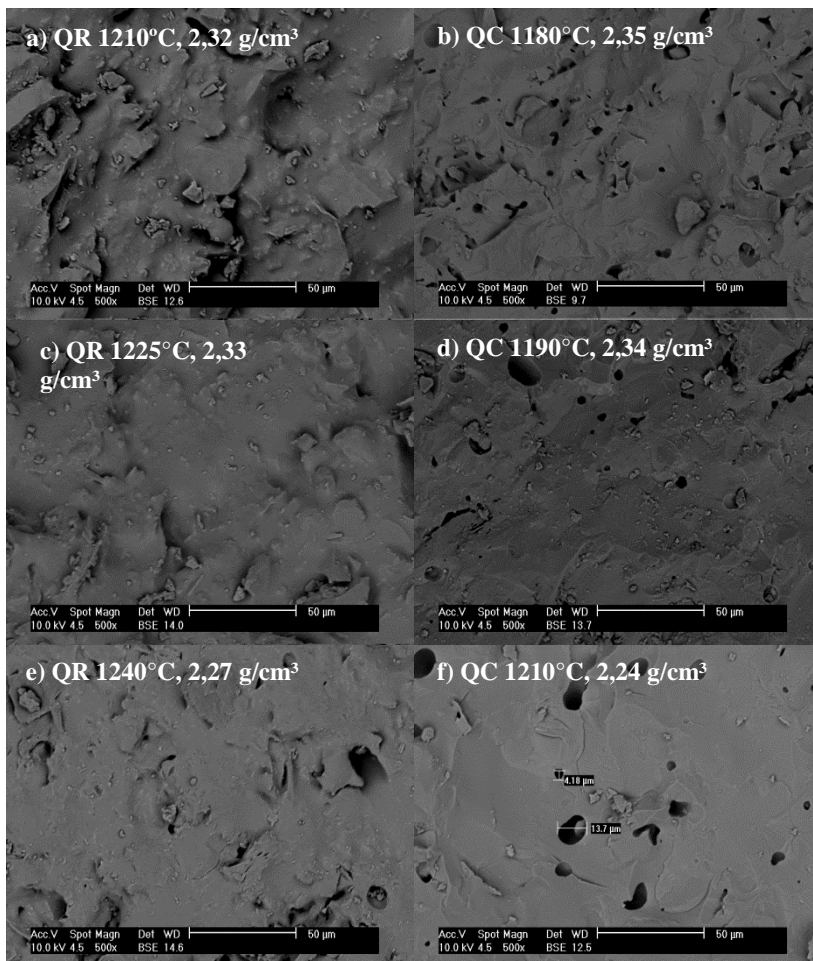


Figura 35: Micrografias obtidas por MEV do centro da superfície de fratura das amostras com 500X de ampliação de porcelanatos submetidos à queima rápida (QR) e convencional (QC): a) QR 1210°C (15 min); b) QC 1180°C (10 min); c) QR 1225°C (15 min); d) QC 1190°C (10 min); e) QR 1240°C (15 min) e f) QC 1210°C (10 min).

Na Figura 36, com ampliação de 120X, pode-se observar a evolução da porosidade interna. A 1240°C (Figura 36e) a microestrutura na queima rápida foi semelhante àquela obtida a 1210°C (Figura 36f) para queima convencional.

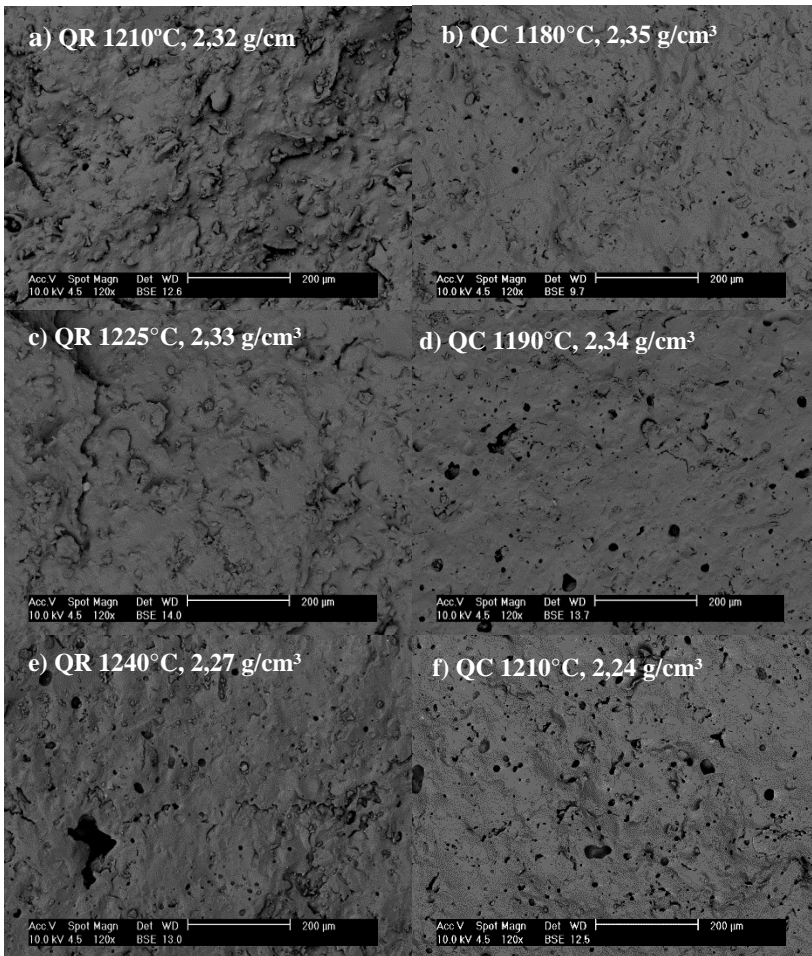


Figura 36: Micrografias obtidas por MEV do centro da superfície de fratura das amostras com 120X de ampliação de porcelanatos submetidos à queima rápida (QR) e convencional (QC): a) QR 1210°C (15 min); b) QC 1180°C (10 min); c) QR 1225°C (15 min); d) QC 1190°C (10 min); e) QR 1240°C (15 min) e f) QC 1210°C (10 min).

Com a ampliação da imagem, os corpos-de-prova obtidos por queima rápida nas temperaturas de 1210°C (Figura 36a) e 1225°C (Figura 36c) continuam não demonstrando a presença de porosidade coalescida. Sob o ponto de vista da mecânica da fratura, tais poros de

forma irregular poderiam estar contribuindo com um maior tamanho do defeito natural e também maior fator multiplicador de tensão. A fase final de sinterização corresponde a microestruturas com menor porosidade coalescida na queima convencional para uma mesma densidade aparente.

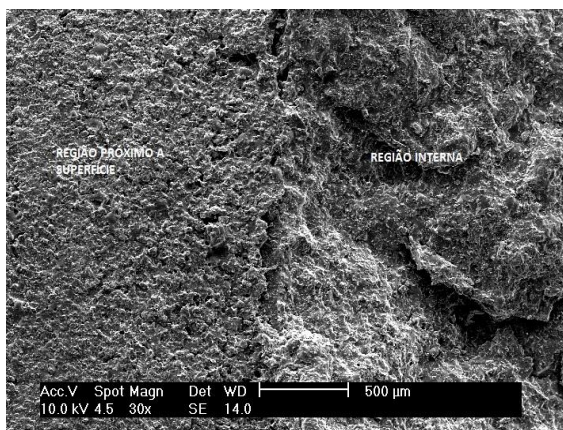


Figura 37: Micrografias obtidas por MEV do centro da superfície de fratura das amostras de porcelanato obtido por QR a 1224°C com 30X de ampliação.

Na fratura do corpo-de-prova obtido por queima rápida a 1225°C (Figura 37) pode-se observar uma região próxima à superfície com microestrutura mais refinada e homogênea. A QR pode ser utilizada para alterar a camada superficial do porcelanato formando uma estrutura mais refinada. Essa característica pode beneficiar o uso da queima rápida na produção de porcelanato técnico e reduzir a degradação das propriedades superficiais com o polimento.

5 CONCLUSÕES

Após o desafio de submeter o porcelanato a condições severas de aquecimento e resfriamento. Foi realizado o estudo comparativo entre a queima rápida (QR) e queima convencional (QC) de uma massa de porcelanato técnico. Através das curvas de gresificação, foram analisados os comportamentos de sinterização e as propriedades físicas e mecânicas dos corpos sinterizados. Os principais resultados obtidos neste estudo são apresentados a seguir.

- O emprego da técnica de queima rápida (*fast firing*) para fabricação de porcelanato possibilita a redução do tempo de processo com ao menos 15 min para temperaturas compatíveis à queima convencional. No entanto, as temperaturas na QR devem ser 30 °C superiores a QC.

- Algumas recomendações são cruciais para o êxito no desenvolvimento da técnica, como: manter o corpo-de-prova isenta de umidade e pré-aquecido ($\pm 200^{\circ}\text{C}$); manter a temperatura do forno controlada e estabilizada; usar pó de alumina calcinada sobre o suporte dos corpos de prova para reduzir a troca térmica trincas; na retirada dos corpos de prova, deixar o material queimado sobre o rolo até temperatura ambiente.

- A queima rápida demonstrou retardar o processo de absorção de energia. Apresentou maior dependência do aumento do tempo de queima para atingir valores maiores de densidade aparente.

- Para porcelanato com 2 mm de espessura, a densidade aparente é maior na queima rápida (2,37 – 2,39 g/cm³) em temperatura entre 1210 – 1225 °C com tempo de 15 min se comparado com os valores máximos de densidade aparente (2,34-2,36 g/cm³) atingidos na queima convencional 2 mm. Foi possível obter por QR porcelanato com absorção de água < 0,1%; densidade aparente entre 2,34-2,39 g/cm³; módulo de ruptura à flexão > 35 MPa em espessuras de 2 a 7 mm com o aumento da temperatura máxima de queima.

- A espessura reduzida contribui para o aumento da densidade aparente na QR nas temperaturas de máxima densificação, em temperaturas maiores que QC; já o aumento da espessura eleva a temperatura de queima e reduz a densidade aparente na QR.

- As amostras obtidas por QR apresentam valores médios de módulo de ruptura à flexão de 52 MPa, acima do requisitado pelas normas vigentes; além disso, apresentam uma menor variabilidade em

relação a QC. Sendo assim um módulo de weibull o que representa maior reprodutividade da resistência mecânica.

- Na QR do porcelanato, a sinterização pode ser regida por um fluxo de baixa viscosidade que aumenta a molhabilidade das partículas e pode facilitar a redução da porosidade interna e aumento da densidade e resistência mecânica.

- Uma estrutura mais compacta e refinada na superfície pode beneficiar o uso da QR na produção de porcelanato técnico e reduzir a degradação das propriedades superficiais com o polimento.

- A QR requer controle mais rigoroso do tempo de queima. Isso tornaria o processo mais instável sob o ponto de vista de tolerância dimensional.

- Menor temperatura e maior tempo causam efeito equivalente sobre a densificação a maior temperatura e menor tempo de residência. Sob o ponto de vista da robustez do processo, é desejável menor temperatura e maior tempo de exposição. Sob o ponto de vista econômico, quanto menor o tempo, melhor. É necessário encontrar um ponto de equilíbrio entre estes dois efeitos contrários.

6 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Algumas propostas para continuidade dos estudos iniciados neste trabalho:

- Mudar a estrutura do forno de QR para queima de peças maiores. O suporte para queima dos corpos de prova poderia ser composto de um conjunto de rolos. Sugere-se aplicar suspensão de alumina calcinada nos rolos para evitar que as peças fiquem aderidas. A área de contato do rolo com o corpo de prova deve ser diminuída e, por consequência, a troca térmica entre o corpo de prova e o rolo.

- Queimar o porcelanato com tempo de queima acima de 15 min em temperaturas mais baixas, a fim de encontrar um ponto de equilíbrio entre o tempo e a temperatura e obter o ponto ótimo de sinterização na queima rápida.

- Avaliar a composição das fases formadas na QR e quantificar porosidade interna.

- Verificar a viabilidade do porcelanato produzido por QR em produtos polidos.

7 REFERÊNCIAS

[1] TUCCI, A.; Esposito, L.; Malmusi, L.; Piccinini, A.. Wear resistance and stain resistance of porcelain stoneware tiles, Key Engineering Materials p. 206-213/1759-1762, 2002.

[2] ZAUBERAS, R. T. Boschi, A. O.. Processamento x propriedades de grés porcelanato, Cerâmica Industrial, v. 8, n. 3, p.13-16, 2003.

[3] PASCHOAL, J. O.; Menegazzo, A. P. M.. “Mercado nacional e mundial de grés porcelanato”, Cerâmica Informação, n.18, p. 25-33, 2001.

[4] BIFFI, G.. Manuale per la produzion e del lepiastrelle ceramiche. Faenza: Gruppo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 2002.

[5] OLIVEIRA, A. P. N.. Grês porcelanato: aspectos mercadológicos e tecnológicos, Cerâmica Industrial, v.3, p. 34, 1998.

[6] VERDUCH, A. G.. Vidrio. Boletn de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, v. 23, n. 6, p. 387, 1984.

[7] MENEZES, R.R.; Souto, P. M. Kiminami, R. H. G. A.. Microwave hibrid fast sintering of porcelain bodies. Journal of Materials Processing Technology, n. 190, p. 223-229, 2007.

[8] GARCIA, D. E.; Seidel, J.; Janssen, R. & Claussen, N.. Fast Firing of Alumina. Journal of the European Ceramic Society, n.15, p.935-938, 1995.

[9] ANDREOLA, F.; Barbieri, L.; Corradi, A.; Lancellotti, I.; Manfredini, T.. Utilisation of municipal incinerator grate slag for manufacturing porcelainized stoneware tiles manufacturing. Journal of the European Ceramic Society, v. 22, n. 9-10, p. 1457-1462, 2002.

[10] BARBIERI, L.; Bonfatti, L.; Ferrari, A. M.; Leonelli, C.; Manfredini, T.; Blundo, D. S.. Relationship between microstructure and mechanical properties in fully vitrified

stoneware, in: P. Vincenzini (Ed.), *Ceramics: Charting the Future*, v.3A, Techna Srl, Modena, p. 99-105, 1995.

[11] SÂNCHEZ, E. .Considerações Técnicas sobre Produtos de Revestimento Porcelanato e Seus Processos de Manufatura. “Parte 1”, *Cerâmica Industrial*, v. 8, n. 2, p. 7-16, 2003.

[12] REYES-TOLOSA, M.D. e Ajami; M. Al.; Orozco-Messana, J.; Donderis, V.; Pascual, M.; Hernández-Fenollosa, M.A.. Development of corrosion free conductive substrates for photovoltaic applications to porcelain tile using the electroless process. Castellón: Qualicer, p. 01-13, 2010.

[13] ZANELLI, C.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Marani, F.; Fossa, L.; Dondi, M.. Láminas grandes de gres porcelánico: propiedades tecnológicas y de proceso. Castellón: Qualicer, p. 01-10, 2010.

[14] REICHELT, R.. El pavimento de cerámica climatizado: ahorro de energía con recubrimientos cerámicos. Castellón-España, Qualicer, p.1-8, 2010.

[15] ABNT NBR 15463: Placas cerâmicas para revestimento porcelanato, Rio de Janeiro, 2007.

[16] ISO: International Standard 13006: Ceramic tiles- Definitions, classification, characteristics and marking, International Organization for Standardization, First edition. 56p. 1998.

[17] ABNT NBR 13818. Placas cerâmicas para revestimento: especificação e métodos de ensaios. Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), 1997.

[18] MENEGAZZO, A. P.; Menegazzo, M.; Dias, L. L.; Quinteiro, E.; Caridade, M. D.; Paschoal, J. O. A.; Coluchi, A.. La norma brasileña de gres porcelánico y sus impactos. Qualicer, p. 261-264, 2008.

[19] BERENSHTEIN, P. I. Fast single firing of ceramic tiles. Science for The Ceramics Industry, New York: UDC 666.3.046.4-413, Steklo i Keramika, n. 1, p. 22-23, 1976.

[20] REH, H.. ¿Que azulejo para que uso? Castellon: Qualicer, p. 17-21, 1990.

[21] PASCUAL, J. J. M. IV - Valuation and evolution of the quality of ceramic tiles in Spain. Castellon: Qualicer, p. 43-53, 1990.

[22] MARTINEZ, C. G.; Saez, J. P. Evolution of porcelain tile decoration and production techniques. Qualicer, p. 15-18, 2002.

[23] ZAUBERAS, R. T.; Boschi, A. O.. Estudios sobre las formulaciones para piezas de grés porcelánico. Castellon: Qualicer, p. 217-220, 2004.

[24] GIRAO, J.; Amaro, N.; Carvalho, J.; Piquer, J. Pavimentos y revestimientos porcelánicos com espesor reducido. Bol. Soc. Esp. Ceram. v. 48, n. 2, p. 99-102, 2009.

[25] VIVONA, D.; Piccinini F.. Espessuras reduzidas para grandes formatos eco-eficientes. Revista Cerâmica Industrial, v.14, n.4, 2009.

[26] MARFUNIN, A.S. (editor). Advanced mineralogy. Berlin: Springer-Verlag, 1998.

[27] KHATER, G.A. Crystallizing phases from multi-component silicate glasses in the system K_2O -CaO-MgO- Al_2O_3 -SiO₂. Ceramics International, n. 27, p. 661-668, 2001.

[28] BRAGANÇA, S.R.; Bergmann, C.P. A view of whitewares mechanical strength and microstructure. Ceramics International, n29, p801-806, 2003.

[29] BRAGANÇA, S.R.; Bergmann, C.P.; Hübner, H. Effect of quartz particle size on the strength of triaxial porcelain. Journal of the European Ceramic Society, em impressão, 2006.

[30] CHAUDHURI, S.P.; Sarkar, P.. Constitution of porcelain before and after heat treatment: aspect ratio and size distribution of mullite. Journal of the European Ceramic Society, n.16, p. 851-855, 1996.

[31] KAMSEU, E.; Leonelli, C.; Boccaccini, D. N.; Veronesi, P.; Miselli, P.; Pellacani, G.; Chinje M. U.. Characterisation of porcelain compositions using two china clays from Cameroon. Ceramics International, 2006.

[32] SANTOS, P. S.; Ciência e tecnologia de argilas. 2ª edição, v.1. São Paulo: Editora Edigard Blücher Ltda, p. 499, 1989.

[33] REED, J.. Introduction to the principles of ceramic processing. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons, 1995.

[34] ANTHONY, J.W. et al. Handbook of mineralogy. v.2. Tucson: Mineral Data Publishing, 1997.

[35] SANTOS, P. S..Ciência e tecnologia de argilas. 2ª edição, v.2. São Paulo: Editora Edigard Blücher Ltda, 1992, 446p..

[36] KINGERY, W.D.; Bowen, H.K.; Uhlmann, D.R. Introduction to ceramics. 2nd Edition. New York: John Wiley & Sons, 1976.

[37] SÁNCHEZ, E.; Orts, M. J.; Garcia-Tem, J.; Cantavella, V.. Efeito da composição das matérias-primas empregadas na fabricação de grés porcelanato sobre as fases formadas durante a queima e as propriedades do produto final. Cerâmica Industrial, v. 6, n. 5, p. 15-22. 2001.

[38] KLEIN, C.; Hurlbut Jr., C.S. Manual of mineral science. 22nd edition. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.

[39] ROSSO, J.; Cunha, E. S.; Rojas-Ramírez, R. A. Características técnicas e polimento de porcelanatos. Cerâmica Industrial, v. 10, n. 4, p. 11-14, 2005.

[40] FONSECA, A.T. Tecnologia do Processamento cerâmico. Lisboa: Universidade Aberta, 2000.

[41] OLIVEIRA, A. P. N.; Hotza, D.. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. 1. ed. Ed. UFSC; Florianópolis, 2011. 120p.

[42] OLIVEIRA, A. P. N.. Tecnologia de fabricação de revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, Florianópolis, v. 5, p. 37-47, 2000.

[43] MANFREDINI, T.; Romagnoli, M.; Rincón, J. Ma.. Gres porcelánico: aplicaciones arquitectónicas, procesado y propiedades físico-mecánicas. Materiales de Construcción, v. 46, n.242-243, p. 107-117, 1996.

[44] HUTCHINGS, I. Impressão jato de tinta para decoração de revestimentos cerâmicos: tecnologia e oportunidades. Cambridge, Reino Unido: Cerâmica Industrial, v 15, p. 7-14, 2010.

[45] FELISART, O.. Refractarios em los hornos decerámica: características, concepción y tecnología. Cerámica Información, v. 259, p. 29-32, 2008.

[46] FERRER, C.; Llorens, D.; Mallol, G.; Monfort, E.; Moreno, A. Optimización de las condiciones de funcionamiento en hornos monoestrato. (III) Medida de gradientes transversales de temperatura. Técnica Cerámica, 227, 653-662, 1994.

[47] ENRIQUE, J.E. Mallol, G. Monfort, E. Cantavella, V. Racionalização de energia em fornos de revestimentos cerâmicos. Cerâmica Industrial, v.5, n.1, 2000.

[48] ALVES, H. J.; Melchíades, F. G.; Boschi, A. O. Consumo de gás natural na indústria de revestimentos cerâmicos brasileira. Cerâmica, n. 54, p. 326-331, 2008.

[49] CARTY, W.M.; Senapati, U. Porcelain-raw materials, processing, phase evolution, and mechanical behaviour, Journal of the American Ceramic Society, v. 81, n. 1, p. 3-20. 1998.

[50] DAS, S.K.; Dana, K. Differences in densification behavior of K and Na feldspar containing porcelain bodies. Thermochimica Acta, v406, n. 2, p199-206, 2003.

[51] ZANELLI, C.; Raimondo, M.; Guarini, G.; Cavalcante, P. M. T.; Dondi, M. Mecanismos de sinterización de piezas de grés porcelánico. Castellón: Qualicer, p. 257-270, 2004.

[52] SATAPATHY, L. N.. Microwave assisted sintering of high voltage porcelain material and its characterization. India. Journal of Ceramic Processing Research. v. 10, No. 5, pp. 637~642.2009.

[53] BAUMGARTNER, C. E. Fast firing and conventional sintering of lead zirconate titanate ceramic, Journal of the American Ceramic Society, v. 71, n. 7, p. 350-355, 1988.

[54] MENEZES, R.R.; Souto, P. M.; Kiminami, R. H. G. A. Microwave hybrid fast sintering of porcelain bodies. Journal of Materials Processing Technology, n. 190, p. 223-229, 2007.

[55] HARMER, M.P.; BROOK, R.J. Fast firing-microstructural benefits, Trans. Br. Ceram. Soc., v. 80, n. 5, p.147-148, 1981.

[56] SATO, M.; Mutoh, T.; Shimotsuma, T.; Mizuno, M.; Ito, S.; Inoue, T.; Esaki, K.; Motojima, O.; Fujiwara, M.; Takayama, S.; Mizuno, M.; Obata, S.; Shimada, T.; Satake, K.. Insulation blankets for microwave sintering of traditional ceramics, in: Clark, D.E.; Binner, J.G.P.; Lewis, D.A. (Eds.). Ceramic transactions, microwaves: theory and applications in materials processing v. American Ceramic Society, Westville, Ohio, v. 111, p. 277. 2001.

[57] SUTTON, W.H. Microwave processing of ceramic materials, American Ceramic Society, v. 68, n. 2, p.376-386, 1989.

[58] MARQUEZ, J.; Rincón, M. J. M.; Romero, M. Effect of firing temperature on sintering of porcelain stoneware tiles. Ceramics International, n. 34, p. 1867-1873, 2008.

[59] MING, L.S.; CHAN, T. L.; ROBINSON, P. C. Study of vitrification of tile bodies without and with spodumene. Qualicer, p. 87-92, 1998.

[60] KONG, L.B.; Zhang, T.S.; Ma, J.; Boey, F. Some main group oxides on mullite phase formation and microstructure evolution. *Journal of Alloys and Compounds*, n. 359, p. 292-299, 2003.

[61] ROMERO, M.; Márquez, Martín, J.; Rincón, J.Ma. Kinetic of mullite formation from a porcelain stoneware body for tiles production. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 26, p.1647-1652, 2006.

[62] LEE, W.E.; Iqbal, Y. Influence of mixing on mullite formation in porcelain. *Journal of the European Ceramic Society*, n. 21, p. 2583-2586, 2001.

[63] GILBERTONI, P. I.; Paulin, F. E.; Morelli, M. R. Caracterização de cerâmicas sinterizadas por fluxo viscoso. *Cerâmica*, n. 51, p. 331-335, 2005.

[64] HERNÁNDEZ-CRESPO, M. S.; Rincon, J. Ma.. New porcelainized stoneware materials obtained by recycling of MSW incinerator fly ashes and granite sawing residues. *Ceramics Internacional*, n. 27, p. 713-720, 2001.

[65] ORTS, M.J.; Escardino, A.; Amorós, J.L.; Negre, F. Microstructural changes during the firing of stoneware floor tiles, *Appl. Clay Sci.* n. 8, p. 193-205. 1993.

[66] ECE, O.; Nakagawa, I.; Bending, Z. Strength of porcelains. *Ceramics International*, n. 28, p.131-140, 2002.

[67] DE NONI, A. Jr.; Hotza, D.; Cantavella, V. S. Sánchez, E. V. Influencia del enfriamiento de la etapa de cocción sobre las propiedades mecánicas del grés porcelánico. *Bol. Soc. Esp. Ceram.* v. 46 ,4, p. 163-170, 2007.

[68] FERRO, E. M. S. Process Temperature Control Rings.Ferro (Holland) B.V., 2006.

[69] AMORÓS, J.L.; Belda, A. Expansion técnica de piezas de pavimento gresificado, influencia de las variables de prensado y

de la temperatura de coccion. Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr. V. 31, - 2, p. 104-114, 1992.

[70] AMOROS, J. L.; Blasco, J. L.; Carceller J. V.; Sanz, V. Acordo esmalte-suporte expansão térmica de suportes e esmaltes cerâmicos. Cerâmica Industrial, 02 (01/02) Janeiro/Abril, p. 8-16, 1997.

[71] LIEBERMANN, H.; Schulle, W. “Basic properties of clay mineral raw materials and their influence on the microstructural formation during sintering”, Ceram. Forum Int. 76, v. 10, p. 31-34, 1999.

[72] AMAROS, J. L.; Sanchez, E.; Cantavella, V.; Monzó, M.; Timellini, G.; Brindley, C. Propriedades mecânicas de los soportes cerâmicos crusos. Qualicer, p.12-20, 2000.

[73] PINHEIRO, B. C. A.; Estevão, G. M.; Vitor, R. R. Aplicação da estatística de weibull na avaliação da Tensão de ruptura a flexão de revestimento cerâmico. Revista da Estatística-UFOP, v. 3, p. 169-173, 2014.

[74] MENEGAZZO, A. P. M.; Paschoal, J. O. A.; Andrade, A. M.; Carvalho, J. C.; Gouvea, D. Avaliação da resistência mecânica e módulo de produtos tipo grês porcelanato e granito. Cerâmica Industrial, v. 7, n. 1, p. 24-32, 2002.